

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191977

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

---

(51)Int.Cl. C09D143/04  
C09D129/10  
C09D183/06

---

(21)Application number : 10-368610

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : SHIMADA JIYUNSEISHI  
SAKAGAMI TOSHIKI

---

### (54) COATING COMPOSITION

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition capable of giving coating film with high hardness and antifouling effect owing to its high water and oil repellency by compounding specific organosilane(s) and a silyl group-bearing fluoropolymer.

SOLUTION: This coating composition is obtained by compounding at least one kind selected from the group consisting of organosilanes of the formula  $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$  ( $R1$  is a 1-8C organic group;  $R2$  is a 1-5C alkyl or 1-6C acyl;  $n$  is 0-2), hydrolyzates thereof and condensates thereof and a fluorine-contg. acrylic or fluorine-contg. vinyl ether-based polymer having silyl groups each bearing silicon atom(s) bound to hydrolyzable group and/or hydroxyl group.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The following general formula (1)

(R1)  $n \text{ Si}(\text{OR}_2)_4 - n \dots (1)$

(Two R's1 being the same when it exists, or a difference and the univalent organic machine of carbon numbers 1-8 is shown among a formula. R2) the same -- or it differs, the alkyl group of carbon numbers 1-5 or the acyl group of carbon numbers 1-6 is shown, and n is the integer of 0-2 At least one sort chosen from the group of the hydrolyzate of an organosilane and this organosilane expressed, and the condensate of this organosilane, The constituent for coating characterized by containing the fluorine content acrylic polymer which has the silyl machine which has the silicon atom combined with the adding-water (B-1) resolvability machine and/or the hydroxyl group at the row.

[Claim 2] (A) The following general formula (1)

(R1)  $n \text{ Si}(\text{OR}_2)_4 - n \dots (1)$

(Two R's1 being the same when it exists, or a difference and the univalent organic machine of carbon numbers 1-8 is shown among a formula. R2) the same -- or it differs, the alkyl group of carbon numbers 1-5 or the acyl group of carbon numbers 1-6 is shown, and n is the integer of 0-2 At least one sort chosen from the group of the hydrolyzate of an organosilane and this organosilane expressed, and the condensate of this organosilane, The constituent for coating characterized by containing the fluorine content vinyl ether system polymer which has the silyl machine which has the silicon atom combined with the adding-water (B-2) resolvability machine and/or the hydroxyl group at the row.

---

[Translation done.]

## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19)[ISSUINGCOUNTRY] Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (Kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開 2000-191977 (P2000-191977 A)	(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER] Unexamined-Japanese-Patent No. 2000- 191977 (P2000-191977A)
(43)【公開日】 平成12年7月11日 (2000 0. 7. 11)	(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION] Heisei 12 July 11 (2000. 7.11)
(54)【発明の名称】 コーティング用組成物	(54)[TITLE] The composition for coating
(51)【国際特許分類第7版】 C09D143/04 129/10 183/06	(51)[IPC] C09D143/04 129/10 183/06
【FI】 C09D143/04 129/10 183/06	[FI] C09D143/04 129/10 183/06
【審査請求】 未請求	[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 2	[NUMBEROFCLAIMS] 2
【出願形態】 OL	[Application form] OL
【全頁数】 18	[NUMBEROFPAGES] 18
(21)【出願番号】 特願平10-368610	(21)[APPLICATIONNUMBER] Japanese Patent Application No. 10-368610

## (22) 【出願日】

平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

## (22)[DATEOFFILING]

December 25, Heisei 10 (1998. 12.25)

## (71) 【出願人】

## (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

## 【識別番号】

000004178

## [IDCODE]

000004178

## 【氏名又は名称】

ジェイエスアール株式会社

JSR K.K.

## 【住所又は居所】

東京都中央区築地2丁目11番  
24号

## [ADDRESS]

## (72) 【発明者】

## (72)[INVENTOR]

【氏名】 嶋田 遵生子

Shimada Yukiok

## 【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番  
24号 ジェイエスアール株式  
会社内

## [ADDRESS]

## (72) 【発明者】

## (72)[INVENTOR]

【氏名】 阪上 俊規

Sakagami Toshik

## 【住所又は居所】

東京都中央区築地二丁目11番  
24号 ジェイエスアール株式  
会社内

## [ADDRESS]

## (74) 【代理人】

## (74)[PATENTAGENT]

## 【識別番号】

100085224

## [IDCODE]

100085224

## 【弁理士】

## [PATENTATTORNEY]



【氏名又は名称】 白井 重隆      Shiroy      Shigetaka

【テーマコード（参考）】  
4J038

【Theme code (reference)】  
4J038

【Fターム（参考）】  
4J038 CL001 CL002 DL051  
DL052 GA03 GA15 HA156  
JC32 KA04 KA06 NA03 NA04  
NA05 NA07 NA12 NA26

【F term (reference)】  
4J038CL001CL002DL051DL052GA03GA15HA  
156JC32KA04KA06NA03NA04NA05NA07NA1  
2NA26

(57) 【要約】

(57) [SUMMARY]

【課題】

保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐（温）水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成することができ、しかも、該塗膜は硬度が高く、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する、コーティング用組成物を提供する。

【SUBJECT】

The composition for coating which can form the coating film which is excellent in storage stability, and improve resistance to contamination without reducing adhesiveness, alkali resistance, organic chemical resistance, a weather resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, and whose coating film has high hardness, and has an antifouling effect by excellent water repellency and oil repellency is provided.

【解決手段】

(A) 一般式  $(R^1)_n Si(O R^2)_{4-n}$  で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに、下記(B-1)および/または(B-2)を含有するコーティング用組成物。

(B-1) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体  
(B-2) 加水分解性基および

【SOLUTION】

(A) At least 1 type chosen from the group of Organosilane expressed with General formula  $(R1)_n Si(OR2)_{4-n}$ , the hydrolyzate of this organosilane and the condensate of this organosilane, and following (B-1) and/or (B-2). The composition for coating which contains the above.

(B-1) The fluorine-containing acrylic polymer which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable\_group and/or the hydroxyl group

(B-2) The fluorine-containing vinyl ether -based polymer which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable\_group and/or the hydroxyl group

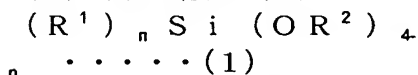
／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体

## 【特許請求の範囲】

## [CLAIMS]

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式 (1)

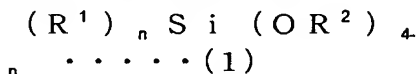


(式中、 $R^1$  は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 1 ～ 8 の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 6 のアシル基を示し、 $n$  は 0 ～ 2 の整数である。) で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも 1 種、ならびに

(B-1) 加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

## 【請求項 2】

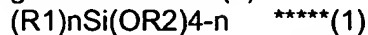
(A) 下記一般式 (1)



(式中、 $R^1$  は、2 個存在するときは同一または異なり、炭素数 1 ～ 8 の 1 価の有機基を示し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基または炭素数 1 ～ 6 のアシル基を示し、 $n$  は 0 ～ 2 の整数である。)

## [CLAIM 1]

(A) At least 1 type chosen from the group of Organosilane expressed with Following-general-formula (1)



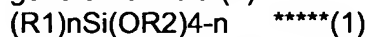
(In the Formula,  $R1$  is the same or different when two  $R1$  are present, and are C1-C8 monovalent organic group,  $R2$  is the same or different, and are C1-C5 alkyl group or C1-C6 acylgroup,  $n$  is the integer of 0-2.)

, the hydrolyzate of this organosilane and the condensate of this organosilane, and (B-1) the fluorine-containing acrylic polymer which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable\_group and/or the hydroxyl group.

The composition for a coating characterized by containing the above.

## [CLAIM 2]

(A) At least 1 type chosen from the group of Organosilane expressed with Following-general-formula (1)



(In the Formula,  $R1$  is the same or different when two  $R1$  are present, and are C1-C8 monovalent organic group,  $R2$  is the same or different, and are C1-C5 alkyl group or C1-C6 acylgroup,  $n$  is the integer of 0-2.)

, the hydrolyzate of this organosilane, and the condensate of this organosilane, and

で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに

(B-2) 加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

(B-2) The fluorine-containing vinyl ether -based polymer which has the silyl group which has a hydrolysable group and/or the silicon atom connected with the hydroxyl group

The composition for a coating characterized by containing the above.

#### 【発明の詳細な説明】

#### [DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

#### 【0001】

#### [0001]

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水性および撥油性による防汚性機能を有するコーティング用組成物に関し、詳しくは、シリル基を有するフッ素系重合体を含有するオルガノシラン系のコーティング組成物に関する。

#### [TECHNICAL FIELD]

This invention relates to the composition for a coating which has an antifouling effect by water repellency and oil repellency.

Particularly, it is related with the coating composition of the organosilane -based which contains the fluorine -based polymer which has a silyl group.

#### 【0002】

#### [0002]

#### 【従来の技術】

オルガノシラン系コーティング材は、耐候（光）性、耐汚染性などに優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められている。このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では、塗膜外観、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐（温）水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性

#### [PRIOR ART]

As for the organosilane -based coating material, technological development is furthered as a maintenance-free coating material excellent in weatherproofing (light) property and resistance to contamination etc.

The required performance with respect to such an organosilane -based coating material is decreasingly severer, in recent years, the coating material which is excellent in a coating-film appearance, adhesiveness, a weather resistance, heat resistance, alkali resistance, organic chemical resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, insulation-

などに優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。

proof, wear resistance, resistance to contamination, and can form a coating film with high hardness is requested.

### 【0003】

特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められているが、これは、汚染回復性（洗浄性）の向上を目的としてなされる処理であり、汚染物質の付着量に対して汚染回復性が上回った場合のみ、耐汚染性の効果が得られる。これに対し、塗膜に撥水・撥油性を持たせる方法によれば、汚染物質が親水性、親油性のいずれの物質であっても、塗膜への付着性を低減させることができる。従来、塗膜への撥水・撥油性の付与は、オイルや界面活性剤の添加によって行われているが、このような方法では、長期にわたって耐汚染性を維持することは困難である。

### [0003]

Especially, being good to make the coating-film surface hydrophilic, in order to improve resistance to contamination is admitted.

However, this is treatment made for the purpose of an improvement of contamination recoverability (washability).

Only when contamination recoverability exceeds to the adhesion amount of contaminant, a contamination-resistant effect is acquired.

On the other hand, according to the method of giving water-repellency \* oil-repellency to a coating film, even if a pollutant is either hydrophilic or lipophilic material, the adhesive strength to a coating film can be decreased.

Conventionally, providing of water repellency \* oil repellency to a coating film is performed by addition of oil or a surfactant.

However, it is difficult to maintain resistance to contamination over a long period of time by such method.

### 【0004】

一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物（特開昭60-135465号公報）、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物（特開昭64-1769号公報）、オルガノシランの縮合物、コロイド状アル

### [0004]

On the other hand, as the composition for coating which fills the required performance with respect to an organosilane-based coating material to some extent, the composition which mixed the partial condensate of organosilane, the dispersion of a colloidal silica

and the silicone modified acrylic resin (Unexamined-Japanese-Patent No. 60-135465 gazette), the composition which mixed the condensate of organosilane, the chelate compound of a zirconium alkoxide, and a hydrolyzable\_silyl\_group containing vinyl-based resin

(Unexamined-Japanese-Patent No. 64-1769 gazette), the composition which mixed the condensate of organosilane, colloidal alumina and the hydrolyzable\_silyl\_group containing

ミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物（米国特許第4,904,721号明細書）などが提案されている。

**【0005】**

しかしながら、上記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,904,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、上記特開昭64-1769号公報に記載されている組成物は、保存安定性が充分ではなく、固形分濃度を高くすると短期間でゲル化し易いという問題を有している。

**【0006】**

さらに、本願出願人は、既に、オルガノシランの加水分解物および／またはその部分縮合物、加水分解性および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物、ならびにβ-ジケトン類および／またはβ-ケトエステル類を含有するコーティング用組成物（特開平5-345877号公報）を提案している。この組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能に新たに撥水性、撥油性、滑り性などを付与した新規な材料が強く求められている。

vinyl-based resin

(US Patent No. 4,904,721 specification) are proposed.

**[0005]**

However, the coating film obtained from the composition which said Unexamined-Japanese-Patent No. 60-135465 gazette and US Patent No. 4,904,721 specification describe has the drawback in which a gloss falls by the prolonged ultraviolet irradiation.

Moreover, the composition which said Unexamined-Japanese-Patent No. 64-1769 gazette describes does not have enough storage stability, it has the problem which will be easy to gelatinize for a short period of time if solid-content concentration is made higher.

**[0006]**

Furthermore, the applicant of this invention already proposed

the composition for coating which contains the hydrolyzate and/or its partial condensate of organosilane, the vinyl-based resin which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable group and/or the hydroxyl group, metal chelate compound, and (beta)-diketones and/or (beta)-keto esters (Unexamined-Japanese-Patent No. 5-345877 gazette) is proposed.

This composition is excellent in the balance of said coating-film property for which the organosilane-based coating material is found. However, a novel material which newly provided water repellency, oil repellency, slip property, etc. for these properties is called for strongly.

【0007】

[0007]

## 【発明が解決しようとする課題】

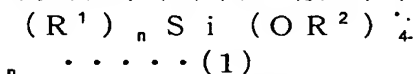
本発明は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有し、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐（温）水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。また、本発明は、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する高硬度の塗膜を形成することができるコーティング組成物を提供することにある。

【0008】

[0008]

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種（以下「(A)成分」という）、ならびに

(B-1) 加水分解性基および

## [PROBLEM ADDRESSED]

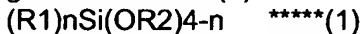
This invention it is in providing the coating composition which contains the fluorine -based polymer which has a specific organosilane component and a silyl group, and is excellent in storage stability, and can form the coating film which improved resistance to contamination, without reducing adhesiveness, alkali resistance, organic chemical resistance, a weather resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, etc.

Moreover, this invention is to provide the coating composition which can form the high-hardened coating film which has an antifouling effect by water repellency and oil repellency which were excellent.

## [SOLUTION OF THE INVENTION]

This invention contains

(A) At least 1 type chosen from the group of Organosilane expressed with Following-general-formula (1)



(In the Formula,  $R1$  is the same or different when two  $R1$  are present, and are C1-C8 monovalent organic group,  $R2$  is the same or different, and are C1-C5 alkyl group or C1-C6 acylgroup,  $n$  is the integer of 0-2.), the hydrolyzate of this organosilane, and the condensate of this organosilane (It is called "(A) component" below), and

(B-1) The fluorine-containing acrylic polymer which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable\_group and/or the hydroxyl group

(It is called a "(B-1) component" below)

The composition for a coating characterized by

／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体（以下「(B-1)成分」という）を含有することを特徴とするコーティング用組成物を提供するものである。また、本発明は、上記(A)成分、ならびに(B-2)加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体（以下「(B-2)」成分といい、(B-1)成分と(B-2)成分を総称して、「(B)成分」という）を含有することを特徴とするコーティング用組成物を提供するものである。

the above-mentioned is provided.

Moreover, this invention contains said (A) component, and (B-2) The fluorine-containing vinyl ether -based polymer which has the silyl group which has the silicon atom connected with the hydrolysable group and/or the hydroxyl group (It is called the "(B-2)" component below, and the (B-1) component and the (B-2) component named generically is called "(B) component.").

The composition for a coating characterized by the above-mentioned is provided.

【0009】

[0009]

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物を構成する各成分について、順次説明する。

#### (A)成分

本発明のコーティング組成物に配合される(A)成分は、上記一般式(1)で表されるオルガノシラン（以下「オルガノシラン(1)」という）、オルガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン(1)の縮合物から選択された少なくとも1種である。すなわち、(a)成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、

#### [Embodiment]

Hereafter, each component which comprises the composition of this invention is demonstrated in order.

#### (A) Component

(A) component compounded with the coating composition of this invention is at least 1 type chosen from the hydrolyzate of the organosilane (henceforth "organosilane (1)") and organosilane (1) which are expressed with said General formula (1), and the condensate of organosilane (1).

that is, these three sorts of inside of a (a) component is good at least one sort

Two sorts of arbitrary mixtures are sufficient.

A mixture including all three kinds is sufficient.

Here, it is not necessary to hydrolyze altogether two ORs by which the hydrolyzate of said organosilane (1) is contained in two to four organosilane (1), for example, the thing which hydrolyzes only one, the thing which hydrolyzes two or more, or these mixtures are sufficient.

Moreover, the silanol group of the hydrolyzate

オルガノシラン (1) に 2~4 個含まれる  $OR^2$  基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1 個だけが加水分解されているもの、2 個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記オルガノシラン (1) の縮合物は、オルガノシラン (1) の加水分解物のシラノール基が縮合して  $Si-O-Si$  結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

#### [0010]

一般式 (1) において、 $R^1$  の炭素数 1~8 の 1 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アシル基、グリシジル基、(メタ) アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

#### [0011]

$R^1$  の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン

of organosilane (1) condenses the condensate of said organosilane (1), and it forms a Si-O-Si connection.

However, all silanol groups do not need to be condensing in this invention.

It is the concept included also that which the silanol group of slight part condensed, or the mixture of the objects whose degree of condensation differ.

#### [0010]

In General formula (1), as a C1-C8 monovalent organic group of  $R^1$ , for example, alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, *n*-propyl group, *i*-propyl group, *n*-butyl group, *i*-butyl group, a *sec*-butyl group, *t*-butyl group, *n*-hexyl group, *n*-heptyl group, *n*-octyl group, and 2-ethylhexyl group, a vinyl group, an allyl group, a cyclohexyl group, a phenyl group, an acyl group, a glycidyl group, a (meth)acryl oxy hydroxy group, a ureido group, an amide group, a fluoro acetamide group, an iso-cyanate group and the substituted derivative of these groups can be mentioned.

#### [0011]

As the substituent in the substituted derivative of  $R^1$ , for example, a halogen atom, (un)



原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなるR<sup>1</sup>の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に、R<sup>1</sup>が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

## 【0012】

また、R<sup>2</sup>の炭素数1~5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基などを挙げることができる。炭素数1~6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。一般式(1)中に複数個存在するR<sup>2</sup>は、相互に同一でも異なってもよい。

## 【0013】

このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラ

substituted amino group, a hydroxyl group, a mercapto group, an iso-cyanate group, a glycidoxy group, a 3,4-epoxy cyclohexyl group, a (meth)acryl oxy hydroxy group, a ureido group, an ammonium base, etc. can be mentioned.

However, carbon number of R<sup>1</sup> consisting of these substituted derivatives is eight or less including the carbon atom in a substituent.

When two R<sup>1</sup> exists in General formula (1), it may be same or different mutually.

## 【0012】

Moreover, as a C1-C5 alkyl group of R<sup>2</sup>, for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, etc. can be mentioned, as a C1-C6 acyl group, an acetyl group, a propionyl group, a butyryl group, a valeryl group, a caproyl group, etc. can be mentioned, for example.

a plurality of R<sup>2</sup> which exist in General formula (1) may be same or different mutually.

## 【0013】

As the example of such organosilane (1), tetraalkoxysilanes, such as a tetra methoxysilane, a tetra ethoxysilane, a tetra-n-propoxysilane, a tetra-i-propoxysilane, and a tetra-n-butoxysilane; Trialkoxy silanes, such as methyl trimethoxysilane, a methyl triethoxysilane, an ethyltrimethoxysilane, an ethyl triethoxysilane, n-propyl trimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, i-propyl trimethoxysilane, i-propyl triethoxysilane, n-butyl trimethoxysilane, n-butyl triethoxysilane, n-pentyl trimethoxysilane, n-hexyl trimethoxysilane, n-heptyl trimethoxysilane, n-

ン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ペンチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘプチルトリメトキシシラン、n-オクタルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラ

octyl trimethoxysilane, a vinyl trimethoxysilane, a vinyl triethoxysilane, a cyclohexyl trimethoxysilane, cyclohexyl triethoxysilane, a phenyl trimethoxysilane, a phenyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trimethoxysilane, 3-chloropropyl triethoxysilane, a 3,3,3-trifluoropropyl trimethoxysilane, 3,3,3-trifluoropropyl triethoxysilane, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 2-hydroxyethyl trimethoxysilane, 2-hydroxyethyl triethoxysilane, 2-hydroxy-propyl trimethoxysilane, 2-hydroxy-propyl triethoxysilane, 3-hydroxy-propyl trimethoxysilane, 3-hydroxy-propyl triethoxysilane, 3-mercapto propyl trimethoxysilane, 3-mercapto propyl triethoxysilane, 3-iso-cyanate propyl trimethoxysilane, 3-iso-cyanate propyl triethoxysilane, 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxy propyl triethoxysilane, 2-(3,4-epoxy cyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, 2-(3,4-epoxy cyclohexyl) ethyl triethoxysilane, 3-(meth)acryl oxypropyl trimethoxysilane, 3-(meth)acryl oxypropyl triethoxysilane, 3-ureido propyl trimethoxysilane, and 3-ureido propyl triethoxysilane; Dialkoxysilanes, such as dimethyl dimethoxysilane, a dimethyl diethoxysilane, a diethyl dimethoxysilane, a diethyl diethoxysilane, a di-n-propyl dimethoxysilane, a di-n-propyl diethoxysilane, di-i-propyl dimethoxysilane, a di-i-propyl diethoxysilane, a di-n-butyl dimethoxysilane, a di-n-butyl diethoxysilane, di-n-pentyl dimethoxysilane, a di-n-pentyl diethoxysilane, a di-n-hexyl dimethoxysilane, a di-n-hexyl diethoxysilane, a di-n-heptyl dimethoxysilane, a di-n-heptyl diethoxysilane, a di-n-octyl dimethoxysilane, a di-n-octyl diethoxysilane, a di-n-cyclohexyl dimethoxysilane, a di-n-cyclohexyl diethoxysilane, a diphenyl dimethoxysilane, and a diphenyl diethoxysilane, and methyl triacetyl oxysilane, a dimethyl diacetyl oxysilane, etc. can be mentioned.

ン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類

のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

**【0014】**

これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

**【0015】**

本発明において、オルガノシラン(1)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40～95モル%とジアルコキシシラン60～5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

**【0016】**

オルガノシラン(1)は、そのまま、あるいは加水分解物および/または縮合物として使用される。オルガノシラン(1)を加水分解物および/または縮合物として使用する場合は、予め加水分解・縮合させて(A)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(1)を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、

**[0014]**

Among these, trialkoxy silanes and dialkoxysilanes are desirable, moreover, as trialkoxy silanes, a methyl trimethoxysilane and a methyl triethoxysilane are desirable, furthermore, as dialkoxysilanes, a dimethyl dimethoxysilane and a dimethyl diethoxysilane are desirable.

**[0015]**

In this invention, as organosilane (1), especially, only a trialkoxy silane, or the combination of 40 to 95 mol% of trialkoxy silanes and 60 to 5 mol% of dialkoxysilanes is desirable.

The coating film obtained is softened by using a dialkoxysilane together with a trialkoxy silane, alkali resistance can be improved.

**[0016]**

It uses organosilane (1) as it is.

Or it uses as a hydrolyzate and/or a condensate.

When using organosilane (1) as a hydrolyzate and/or a condensate, it can be made to be able to hydrolyze \* condense beforehand and can also use as (A) component.

However, as mentioned later, when mixing organosilane (1) with the remaining component and preparing a composition, it is desirable by adding suitable amount water to hydrolyze \* condense organosilane (1) and to consider as a (A) component.

適量の水を添加することにより、オルガノシラン（１）を加水分解・縮合させて、（Ａ）成分とすることが好ましい。（Ａ）成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量（以下「 $M_w$ 」という）は、好ましくは、８００～１００，０００、さらに好ましくは、１，０００～５０，０００である。

**【００１７】**

また、（Ａ）成分の市販品には、三菱化学（株）製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコン（株）製のシリコンレジン、信越化学工業（株）製のシリコンレジン、日本ユニカ（株）製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

**【００１８】**

本発明において、（Ａ）成分は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

**【００１９】****（Ｂ）成分**

本発明における（Ｂ）成分は、加水分解性基および／または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基（以下「特定シリル基」という）を有するフッ素系重合体である。これらのフッ素系重合体としては、（Ｂ－１）成分および（Ｂ－２）成分が挙げられる。

When using a (A) component as a condensate, preferably the polystyrene conversion weight average molecular weight (henceforth " $M_w$ ") of this condensate is 800-100,000 (more preferably 1,000-50,000).

**[0017]**

Moreover, the commercial article of (A) component includes

The MKC silicate made from Mitsubishi Chemical, the ethyl silicate by the Colcoat company, the silicone resin by Toray \* Dow Corning, the Toshiba Silicone silicone resin, the silicone resin by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., a silicone oligomer made from a Japanese Unica Co., Ltd. etc.

It may use these as they are.

Or it may be made to condense and it may use.

**[0018]**

In this invention, a (A) component can be used alone or in combination.

**[0019]****(B) Component**

The (B) component in this invention is a fluorine-based polymer which has the silyl group (henceforth a "specific silyl group") which has the silicon atom connected with the hydrolysable\_group and/or the hydroxyl group.

As these fluorine-based polymers, a (B-1) component and a (B-2) component are mentioned.

## 【0020】

(B-1)成分;(B-1)成分は、加水分解性基および/または特定シリル基を有し、好ましくは、特定シリル基が重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有するフッ素含有アクリル系重合体である。

## [0020]

(B-1) Component;

A (B-1) component has a hydrolysable\_group and/or a specific silyl group, preferably, it is the fluorine-containing acrylic polymer which a specific silyl group has in the terminal and/or side chain of a polymer-molecule chain.

## 【0021】

このような(B-1)成分は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が、上記(A)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

## [0021]

Such a (B-1) component can bring about the excellent coating-film property when stiffening the coating film obtained from the composition of this invention, the hydrolysable\_group and/or hydroxyl group in the silyl group carry out a copolycondensation to said (A) component.

## 【0022】

(B-1)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001~20重量%である。

## [0022]

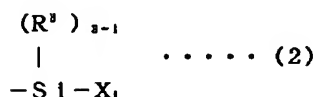
Content of the specific silyl group in a (B-1) component is calculated as amount of a silicon atom, it is 0.001 to 20 weight% usually to the polymer before introduction of a specific silyl group.

## 【0023】

特定シリル基は、好ましくは下記一般式(2)

## [0023]

Specific silyl group is preferably following-general-formula (2)



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チ

(In the Formula, X shows a hydrolysable\_group or hydroxyl groups, such as a halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an aminoxy group, a phenoxy group, a thio alkoxy group,

オアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、 $R^3$  は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 1 ～ 10 のアラキル基を示し、 $i$  は 1 ～ 3 の整数である) で表される。

and an amino group.

$R^3$  shows a hydrogen atom, a C1-C10 alkyl group, or a C1-C10 aralkyl group,  $i$  is the integer of 1-3.).

#### 【0024】

(B-1) 成分は、例えば、(B-a) フッ素原子を含有する単量体 (以下「(B-a) 単量体」という)、(B-b) アルキル(メタ) アクリレート (以下「(B-b) 単量体」という)、(B-c) シリル基を有する単量体 (以下「(B-c) 単量体」という) を重合して得られ、また、必要に応じて、(B-d) これらの単量体と共重合可能な他の単量体 (以下「(B-d) 単量体」という) をさらに含めて重合して得てもよい。

#### [0024]

(B-1) component is obtained by polymerizing for example (B-a) the monomer which contains a fluorine atom (henceforth "a monomer (B-a)"), (B-b) alkyl (meth)acrylate (It is called "a monomer (B-b)" below), and (B-c) the monomer which has a silyl group (henceforth "a monomer (B-c)").

Moreover, if necessary, it may be obtained by polymerizing with (B-d) the other monomer (henceforth "a monomer (B-d)") which can copolymerize with these monomers.

#### 【0025】

また、(B-1) 成分は、上記の (B-a) 単量体および (B-b) 単量体を重合して得られる重合体、または、これらの単量体に、必要に応じて、(B-d) 単量体をさらに含めて重合して得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、(B-g) 上記加水分解性基または水酸基と反応し得る官能基を有するシラン化合物 (以下「(B-g) シラン化合物」という) を付加反応させて得てもよい。

#### [0025]

Moreover, (B-1) component may be obtained by adding the carbon-carbon double bond of the polymer obtained by polymerizing said (B-a) monomer and (B-b) monomer, or the polymer obtained by polymerizing these monomers, if necessary, with a monomer (B-d) to the silane compound (henceforth "a silane compound (B-g)") which has a said (B-g) hydrolysable\_group or a functional group which can react with a hydroxyl group.

#### 【0026】

上記 (B-a) 単量体としては、例えば、少なくとも 1 個の重合

#### [0026]

As a said (B-a) monomer, the compound which has at least 1 polymerizable unsaturated

性の不飽和二重結合基および少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。具体的には、

(イ) テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3, 3, 3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；

(ロ)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$

(Rfは、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル) ビニルエーテル、または、(フルオロアルコシアルキル) ビニルエーテル類；

(ハ) パーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (エチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ (ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ (イソブチルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 類；

(ニ) パーフルオロ (プロポキシプロピルビニルエーテル) などのパーフルオロ (アルコシアルキルビニルエーテル) 類；

(ホ) 2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロブチル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレ

double-bond group and at least 1 fluorine atom can be mentioned, for example.

Specifically, (i) Fluoro olefins, such as a tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, a vinylidene fluoride, a chlorotrifluoroethylene, 3,3,3-trifluoro propylene, and a tetrafluoroethylene;

(ro) (fluoro alkyl) vinyl ether expressed with  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$

(Rf shows the alkyl group or the alkoxy alkyl group containing a fluorine atom), or (fluoro alkoxy alkyl) vinyl ether;

(ha) Perfluoroes (alkylvinyl ether), such as a perfluoro (methyl vinyl ether), a perfluoro (ethyl vinyl ether), a perfluoro (propyl vinyl ether), a perfluoro (butyl vinyl ether), and a perfluoro (isobutyl vinyl ether);

(ni) Perfluoroes (alkoxy alkylvinyl ether), such as a perfluoro (propoxy propyl vinyl ether);

(ho) Fluorine-containing (meth)acrylic esters, such as 2,2,2-trifluoro ethyl (meth)acrylate, 2,2,3,3,3-pentafluoro propyl (meth)acrylate, 2-(perfluoro butyl) ethyl (meth)acrylate, 2-(perfluoro hexyl) ethyl (meth)acrylate, 2-(perfluorooctyl) ethyl (meth)acrylate, 2-(perfluoro decyl) ethyl (meth)acrylate, 1H, a 1H,5H- octafluoro pentyl (meth)acrylate, 1H, 1H and 2H, and a 2H- heptadeca fluorodecyl (meth)acrylate;

can be mentioned.



ート、2-（パーフルオロデシル）エチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリル酸エステル類；  
などを挙げることができる。

## 【0027】

これらのフッ素原子を含有する単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。好ましくは、(ホ)群の単量体単独、または、(ホ)群の単量体と(イ)～(ニ)群から選ばれる単量体との組み合わせが使用される。特に、フッ素含有単量体として、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルまたはパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとを組み合わせ使用することが好ましい。

## 【0028】

上記(B-b)単量体としては、炭素数4～12のものが好ましく、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、i-アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メ

## 【0027】

It may use the monomer which contains these fluorine atoms alone or in combination.

Preferably, it uses the monomer independence of the (ho) group, or the combination of the monomer of the (ho) group and the monomer chosen from a (i)-(ni) groups.

Especially, it is desirable to use as a fluorine-containing monomer combining hexafluoropropylene, perfluoro-alkyl perfluoro vinyl ether, or perfluoroalkoxy alkyl perfluoro vinyl ether.

## 【0028】

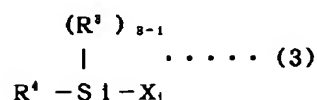
As a said (B-b) monomer, a C4-C12 thing is desirable, specifically, a methyl (meth)acrylate, an ethyl (meth)acrylate, a propyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, i-butyl (meth)acrylate, an amyl (meth)acrylate, i-amyl (meth)acrylate, the hexyl (meth)acrylate, 2-ethyl hexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate, a cyclohexyl methacrylate, etc. are mentioned.

These can be used alone or in combination.

タ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【 0 0 2 9 】

上記 (B-c) 単量体としては、  
例えば、下記一般式 (3)



〔式中の $X$ 、 $R^3$ 、 $i$ は、上記一般式(2)におけるそれぞれ $X$ 、 $R^3$ 、 $i$ と同義であり、 $R^4$ は、重合性二重結合を有する有機基を示す〕で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物」という)などを挙げることができる。

【0 0 3 0】

上記不飽和シラン化合物の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}$

[0029]

As a said (B-c) monomer, the silane compound expressed with following-general-formula (3)

X, R3, and i are in the formula having the same meaning with each X, R3, and i in said General formula (2).

R4 shows the organic group which has a polymerizable double bond.) can be mentioned (It is called an "unsaturated silane compound" below).

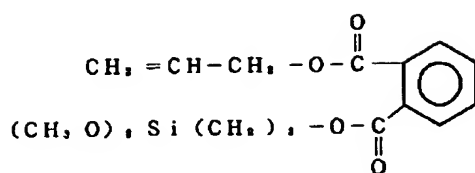
**[0030]**

As the example of a said unsaturated silane compound,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}_3(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}_3(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}_3(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}_3(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}_2(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}_3(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ .

**[0031]**

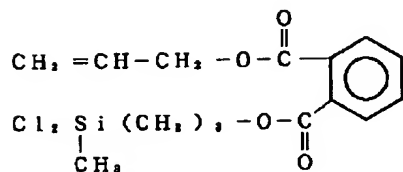
**[COMPOUND 1]**

**[COMPOUND 2]**



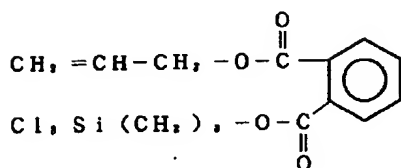
【化3】

[COMPOUND 3]



【化4】

[COMPOUND 4]



【0032】

を挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

[0032]

can be mentioned.  
These can be used alone or in combination.

【0033】

(B-d) 単量体としては、例えば、

(イ) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチ

[0033]

As (B-d) monomer, for example, (i) Aromatic vinyl monomers, such as styrene,  $\alpha$ -(alpha)-methylstyrene, 4-methylstyrene, 2-methylstyrene, 3-methylstyrene, 4-methoxystyrene, 2-hydroxy methylstyrene, 4-ethylstyrene, 4-ethoxy styrene, 3,4- dimethyl

クリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体；

a trimethylol-propane tri (meth)acrylate, and a pentaerythritol tetra (meth)acrylate;

## 【0036】

(ニ) (メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；

(ホ) 塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエステルなどのビニル化合物；

(ヘ) 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソプレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン；

(ト) (メタ) アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、ク

## [0036]

(ni) Acid amide compounds, such as (meth)acrylamide, N-methylol (meth)acrylamide, N-methoxy methyl (meth)acrylamide, N-butoxy methyl (meth)acrylamide, N,N'-methylene bis acrylamide, di-acetone acrylamide, a maleic-acid amido, and a maleimide;

(ho) Vinyl compounds, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, and a fatty-acid vinyl ester;

(he) The substituted linear conjugate pentadienes substituted by substituents, such as 1,3- butadiene, a 2-methyl -1,3- butadiene, a 2,3- dimethyl -1,3- butadiene, a 2-neopentyl -1,3- butadiene, a 2-chloro -1,3- butadiene, a 2-cyano -1,3- butadiene, an isoprene, an alkyl group, a halogen atom, cyano group, and

aliphatic conjugated dienes, such as a linear and branched conjugate hexadiene;

(to) Ethylenically unsaturated carboxylic acid, such as (meth)acrylic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, a monoalkyl itaconic acid, a maleic acid, a crotonic acid, and 2-(meth)acryloyl oxyethyl hexahydro phthalic acid;

シシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

**【0039】**

上記(B-1)成分を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のもので使用できるが、そのうち、ケトン類、アルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

**【0040】**

(B-1)成分のポリスチレン換算数平均分子量(以下「Mn」という)は、好ましくは、1,000~50,000、さらに好ましくは、5,000~30,000である。

**【0041】**

本発明において、(B-1)成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

**[0039]**

As the polymerization method at the time of manufacturing a said (B-1) component, for example, the method of adding and polymerizing a monomer collectively, method to add the remainder continuously or intermittently, after polymerizing one part of a monomer, or the method of adding a monomer continuously from the start of polymerization are mentioned.

Moreover, the polymerization method which combined these polymerization methods is also employable.

Solution polymerization is mentioned as the desirable polymerization method.

The solvent which solution polymerization uses can use a normal thing.

However, ketones and alcohol are desirable before long.

In this polymerization, a polymerization initiator, a regulator, a chelating agent, and an inorganic electrolyte can use a well-known thing.

**[0040]**

Preferably the polystyrene conversion number average molecular weight (henceforth "Mn") of a (B-1) component is 1,000-50,000 (further preferably 5,000-30,000).

**[0041]**

In this invention, a (B-1) component can be used individually or in mixture of 2 or more types obtained as above.

ロトン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；

## 【0037】

(チ) アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有単量体；

(リ) 4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；そのほかジカプロラクトンなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

## 【0038】

(B-g) 単量体としては、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキ

## 【0037】

(chi) Vinylcyanide compounds, such as an acrylonitrile and a meta-acrylonitrile;

Fluorine atom containing monomers, such as a trifluoro ethyl (meth)acrylate and a-pentadeca fluorooctyl (meth)acrylate;

(ri) Piperidine -based monomers, such as a 4-(meth)acryloyloxy -2,2,6,6-tetramethyl piperidine, a 4-(meth)acryloyl amino -2,2,6,6-tetramethyl piperidine, 4-(meth)acryloyloxy-1,2,2, and a 6,6- pentamethyl piperidine; in addition, a di-caprolactone etc. are mentioned.

These can be used alone or in combination.

## 【0038】

As (B-g) monomer, halogenated silanes, such as a methyl-di chloro silane, a trichloro silane, and the phenyldi chloro silane.;

Alkoxysilanes, such as a methyl-di ethoxysilane, a methyl-di methoxysilane, the phenyldi methoxysilane, a trimethoxysilane, and a triethoxysilane;

acyloxy silanes, such as a methyl-di acetoxysilane, a phenyl diaceto xysilane, and a triacetoxysilane;

aminoxy silanes, such as a methyl-di aminoxy silane, a tri aminoxy silane, and a dimethyl \* aminoxy silane, can be mentioned.

These can be used alone or in combination.

ルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；

styrene, 3,4- diethyl styrene, 2-chloro styrene, 3-chloro styrene, a 4-chloro -3- methylstyrene, 4-tert butyl styrene, 2,4- dichloro styrene, 2,6-dichloro styrene, and 1-vinyl naphthalene;

## 【0034】

(ロ) ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアミル (メタ) アクリレート、ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；  
アリルグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレート、メチルグリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ化合物；

## [0034]

(ro) Hydroxyalkyl (meth)acrylates, such as a hydroxymethyl (meth)acrylate, a hydroxyethyl (meth)acrylate, a hydroxy-propyl (meth)acrylate, a hydroxy butyl (meth)acrylate, a hydroxy amyl (meth)acrylate, and a hydroxy hexyl (meth)acrylate;  
Epoxy compounds, such as an arylglycidyl ether, a glycidyl (meth)acrylate, and a methyl glycidyl (meth)acrylate;

## 【0035】

(ハ) ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) ア

## [0035]

(ha) Polyfunctional monomers, such as divinylbenzene, an ethylene glycoldi(meth)acrylate, diethylene glycoldi(meth)acrylate, a triethylene glycoldi(meth)acrylate, tetra ethylene glycoldi(meth)acrylate, a propylene-glycol-di(meth)acrylate, dipropylene glycoldi(meth)acrylate, a tri propylene-glycol-di(meth)acrylate, tetrapropylene glycoldi(meth)acrylate, a butanediol di(meth)acrylate, a hexanediol di(meth)acrylate,



## 【0042】

本発明における(B-1)成分の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、30～500重量部、好ましくは、40～400重量部、さらに好ましくは、50～300重量部である。この場合、(B-1)成分の使用量が30重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、500重量部を超えると、塗膜の耐候性、耐熱性、耐摩耗性などが低下する傾向がある。

## 【0043】

(B-2)成分；本発明における(B-2)成分は、上記特定シリル基を重合体分子鎖の末端および／または側鎖に有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体である。

## 【0044】

このような(B-2)成分は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および／または水酸基が上記(A)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

## 【0045】

(B-2)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001～20重量%で

## [0042]

The amount of the (B-1) component used in this invention is usually 30 to 500 weight-parts (preferably 40 to 400 weight-parts, more preferably 50 to 300 weight-parts) to 100 weight-parts of organosilane (1) in (A) component.

In this case, if the amount of the (B-1) component used is less than 30 weight-parts, there is an inclination that the alkali resistance of the coating film obtained and crack-proof property fall.

On the other hand, when it exceeds 500 weight-parts, there is an inclination that the weather resistance of a coating film, heat resistance, wear resistance, etc. fall.

## [0043]

(B-2) Component;

The (B-2) component in this invention is a fluorine-containing vinyl ether-based polymer which has a said specific silyl group in the terminal and/or side chain of a polymer-molecule chain.

## [0044]

Such a (B-2) component can bring about the excellent coating-film property when stiffening the coating film obtained from the composition of this invention, the hydrolysable group and/or hydroxyl group in the silyl group carry out a copolycondensation to said (A) component.

## [0045]

(B-2) Content of the specific silyl group in a component is 0.001 to 20 weight% usually to the polymer before introduction of a specific silyl group by conversion to amount of silicon atom.

ある。

**【0046】**

(B-2) 成分は、上記の (B-a) 単量体、上記の (B-c) 単量体、(B-e) ビニルエーテル単量体 (以下「(B-e) 単量体」という) を重合して得られ、また、必要に応じて、(B-f) これらの単量体と共重合可能な他の単量体 (以下「(B-f) 単量体」という) をさらに含めて重合して得てもよい。

**[0046]**

(B-2) component is obtained by polymerizing Said (B-a) monomer, said (B-c) monomer, (B-e) vinyl ether monomer (it is called "a monomer (B-e)" below). Moreover, if necessary, It may obtain by polymerizing (B-f) The other monomer which can copolymerize with these monomers (It is called "a monomer (B-f)" below)

**【0047】**

また、(B-2) 成分は、上記の (B-a) 単量体および (B-e) 単量体を重合して得られる重合体、または、必要に応じて、(B-f) 単量体をさらに含ませて重合して得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、上記 (B-g) シラン化合物を付加反応させて得てもよい。

**[0047]**

Moreover, a (B-2) component may be obtained by adding said (B-g) silane compound to the carbon-carbon double bond of The polymer obtained by polymerizing said (B-a) monomer and (B-e) monomer, or the polymer obtained by further including a monomer (B-f) and polymerizing it as required.

**【0048】**

上記 (B-e) 単量体としては、例えば、  
 (イ) ビニルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；

**[0048]**

As a said (B-e) monomer, for example, (i) Vinyl ether, such as a vinyl glycidyl ether, 2-hydroxyethyl vinyl ether, 3-hydroxy-propyl vinyl ether, 2-hydroxy-propyl vinyl ether, 4-hydroxy butyl vinyl ether, 3-hydroxy butyl vinyl ether, 5-hydroxy pentyl vinyl ether, and 6-hydroxy hexyl vinyl ether;

**【0049】**

**[0049]**

(ロ) アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどのアリルエーテル類；

(ハ) メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；などを挙げる事ができる。これらは、1種単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0050】

なお、(B-a) 単量体および (B-c) 単量体は、(B-1) フッ素含有アクリル系重合体におけるものと同様である。また、(B-f) 単量体としては、(B-1) 成分において示した (B-d) 成分のほかに、(B-b) 成分も適用することができる。

#### 【0051】

(B-2) 成分を製造する際の重合方法は、(B-1) 成分において例示した重合方法を適用することができ、好ましい重合方法としては、溶媒重合が挙げら

(ro) Allylethers, such as an arylglycidyl ether, 2-hydroxyethyl allylether, 4-hydroxy butyl allylether, and glycerol monoallyl ether;

(ha) Alkylvinyl ethers or cycloalkyl vinyl ether, such as methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, tert-butyl vinyl ether, n-pentyl vinyl ether, n-hexyl vinyl ether, n-octyl vinyl ether, n-dodecyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, and cyclohexyl vinyl ether;

can be mentioned.

These can be used alone or in combination.

#### 【0050】

In addition, the monomer (B-a) and (B-c) the monomer are the same as that of the thing in a (B-1) fluorine-containing acrylic polymer. Moreover, a component (B-b) can also be used besides the component (B-d) shown in the (B-1) component as a monomer (B-f).

#### 【0051】

The polymerization method at the time of manufacturing a (B-2) component can use the polymerization method which illustrated in the (B-1) component, solvent polymerization is mentioned as the desirable polymerization method.

る。溶液重合の際に用いられる溶媒は、通常のもを使用することができ、好ましくは、ケトン類、アルコール類を挙げることができる。また、この重合においても、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤および無機電解質は、公知のものを使用することができる。

**【0052】**

(B-2) 成分のMnは、好ましくは、5,000~70,000、さらに好ましくは、10,000~30,000である。

**【0053】**

本発明において、(B-2) 成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

**【0054】**

本発明における(B-2) 成分の使用量は、(A) 成分におけるオルガノシラン(1) 100重量部に対して、通常、50~800重量部、好ましくは、60~700重量部、さらに好ましくは、80~500重量部である。この場合、(B-2) 成分の使用量が50重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、800重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

**【0055】**

なお、上記(B-1) 成分と上記(B-2) 成分とを組み合わせ、本発明の組成物を得ても

The solvent used when it is solution polymerization can use a normal thing, preferably, ketones and alcohol can be mentioned.

Moreover, also in this polymerization, a polymerization initiator, a regulator, a chelating agent, and an inorganic electrolyte can use a well-known thing.

**[0052]**

Preferably Mn of a (B-2) component is 5,000-70,000 (further preferably 10,000-30,000).

**[0053]**

In this invention, a (B-2) component can be used individually or in mixture of 2 or more types obtained as above.

**[0054]**

The amount of the (B-2) component used in this invention is 50 to 800 weight-parts (preferably 60 to 700 weight-parts, more preferably 80 to 500 weight-parts) usually to 100 weight-parts of organosilane (1) in (A) component.

In this case, if the amount of the (B-2) component used is less than 50 weight-parts, there is an inclination for the alkali resistance of the coating film obtained and crack-proof property to fall.

On the other hand, when it exceeds 800 weight-parts, there is an inclination for the weather resistance of a coating film to fall.

**[0055]**

In addition, it may obtain the composition of this invention combining a said (B-1) component and a said (B-2) component.

よい。

**【0056】**

さらに、本発明の組成物には、下記の(C)～(F)成分を配合することができる。以下、これらの成分につき説明する。

**【0057】****(C) 成分**

(C)成分は、水および／または有機溶剤からなる。本発明の組成物は、上記(A)成分、および(B)成分を必須とし、場合により、後述する(D)～(F)成分などを含有するものであり、通常、組成物を調製する際に、水がオルガノシラン(1)や(B)成分を加水分解・縮合反応させ、あるいは、粒子状成分を分散させるために添加される。本発明における水の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)1モルに対して、通常、0.5～3モル、好ましくは、0.7～2モル程度である。

**【0058】**

また、上記有機溶剤は、主として、(A)成分、(B)成分、(D)～(F)成分などを均一に混合させ、組成物の全固形分濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。

**【0059】**

このような有機溶剤としては、上記各成分を均一に混合できる

**[0056]**

Furthermore, following (C)-(F) component can be mixed with the composition of this invention. Hereafter, it demonstrates per these components.

**[0057]****(C) Component**

A (C) component consists of water and/or an organic solvent.

The composition of this invention makes indispensable said (A) component and (B) component, (D)-(F) component mentioned later is contained by the case.

When preparing a composition usually, water carries out organosilane (1) and (B) component the hydrolysis \* condensing reaction.

Or it adds in order to distribute a particulate component.

The amount of the water used in this invention is usually 0.5 - three mols (preferably 0.7 - two mols) to one mol of organosilane (1) in (A) component.

**[0058]**

Moreover, said organic solvent mainly mixes (A) component, (B) component, (D)-(F) component, etc. uniformly.

It enables it to apply to various coating method at the same time it adjusts total-solid concentration of a composition.

And it uses in order to further improve the dispersion stability and storage stability of a composition.

**[0059]**

As such an organic solvent, in particular if each said component is uniformly mixable, it will not be limited.

ものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

## 【0060】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【0061】

本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、50重量%以

However, for example, alcohol, aromatic hydrocarbons, ether, ketones, and ester can be mentioned.

Among these organic solvents, as an example of alcohol, methanol, ethanol, *n*-propyl alcohol, *i*-propyl alcohol, *n*-butyl alcohol, *sec*-butyl alcohol, *t*-butyl alcohol, *n*-hexyl alcohol, *n*-octyl alcohol, an ethylene glycol, diethylene glycol, a triethyleneglycol, an ethylene glycol monobutyl ether, an ethylene-glycol momoethyl-ether acetate, etc. can be mentioned.

## 【0060】

Moreover, benzene, toluene, a xylene, etc. can be mentioned as an example of aromatic hydrocarbons.

Tetrahydrofuran, a dioxane, etc. can be mentioned as an example of ether.

As an example of ketones, acetone, methyl ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, a diisobutyl ketone, etc. can be mentioned.

As an example of ester, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, a propylene carbonate, etc. can be mentioned.

These organic solvents can be used alone or in combination.

## 【0061】

Preferably total-solid concentration of the composition of this invention is 50 weight% or

下であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成基材への含浸を目的とするときには、通常、20重量%以下であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、20～50重量%、好ましくは30～45重量%である。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

#### 【0062】

##### (D) 成分

(D) 成分は、(A) 成分、(B) 成分などの加水分解・縮合反応を促進する触媒である。(D) 成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

#### 【0063】

このような(D) 成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という)が好ましい。上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。また、上

less.

According to a purpose of use, it adjusts suitably.

For example, when aiming at the impregnation to a thin-film formation base material, it is 20 weight% or less usually.

Moreover, when using thick-film formation for the objective, it is usually 20 to 50 weight% (preferably 30 to 45 weight%).

When total-solid concentration of a composition exceeds 50 weight%, there is an inclination for storage stability to fall.

#### [0062]

##### (D) Component

A (D) component is a catalyst which promotes the hydrolysis \* condensing reactions, such as (A) component and (B) component.

The cure rate of the coating film obtained is raised by using a (D) component.

The molecular weight of the polysiloxane resin generated by the polycondensation reaction of the organosilane component to be used becomes bigger, the coating film excellent in durability etc. can be obtained strength and over a long period of time, and thick-film-izing and coating operation of a coating film also become easy.

#### [0063]

As such (D) component, an acid compound, alkaline compound, and salt compound, an amine compound, an organometallic compound, and/or its partial hydrolyzate (an organometallic compound and/or its partial hydrolyzate "are called organometallic compound etc." collectively hereafter) are desirable.

As a said acidity compound, an acetic acid, hydrochloric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, alkyl titanate, p-toluenesulfonic acid, a phthalic acid, etc. can be mentioned, for example, preferably, it is an acetic acid.

Moreover, as a said alkaline compound, sodium hydroxide, potassium hydroxide, etc. can be mentioned, for example.

記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

#### 【0064】

また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエ

Preferably it is sodium hydroxide.

Moreover, as a said salt compound, alkali metal salts, such as a naphthenic acid, an octanoic acid, nitrous acid, a sulfurous acid, an aluminate, and carbonic acid, etc. can be mentioned, for example.

#### [0064]

Moreover, as a said amine compound, iethylenediamine, hexamethylenediamine, a diethylenetriamine, a triethylenetetramine, a tetraethylenepentamine, a piperidine, piperazine, *m*-phenylene diamine, *p*-phenylene diamine, an ethanolamine, a triethylamine, a 3-aminopropyl \* trimethoxysilane, a 3-aminopropyl \* triethoxysilane, and 3, for example. -(2-amino ethyl)- It is an aminopropyl \* trimethoxysilane and 3. -(2-amino ethyl)- It is an aminopropyl \* triethoxysilane, 3 -(2-amino ethyl)- An aminopropyl \* methyl \* dimethoxysilane and 3-anilino propyl \* trimethoxysilane, alkylamine salts and quaternary ammonium salts

and the various modified amines used as a hardener of an epoxy resin can be mentioned, preferably, it is a 3-aminopropyl \* trimethoxysilane, a 3-aminopropyl \* triethoxysilane, and 3. -(2-amino ethyl)- It is an aminopropyl \* triethoxysilane.



トキシシランである。

## 【0065】

また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物(以下「有機金属化合物(4)」という)、同一のスズ原子に結合した炭素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価スズの有機金属化合物(以下「有機スズ化合物」という)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げることができる。

## 【0066】

$M(OR^5)_p(R^6COCHCOR^7)_q \cdots (4)$

[式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 $R^5$ および $R^6$ は、同一または異なって、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 $R^7$ は、 $R^5$ および $R^6$ と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシ基を示し、pおよびqは0~4の整数で、 $(p+q) = (Mの原子価)$ である。]

## 【0067】

## [0065]

Moreover, as a said organometallic compound, for example, the compound expressed with following-general-formula (4) (henceforth "organometallic-compound (4)"), the organometallic compound of the tetravalence tin which has one to two C1-C10 alkyl groups connected with the same tin atom (henceforth "an organic tin compound"), or the partial hydrolyzate of these compounds etc. can be mentioned.

## [0066]

$M(OR^5)_p(R^6COCHCOR^7)_q \cdots (4)$

[In the Formula, M shows a zirconium, titanium, or an aluminium,  $R^5$  and  $R^6$  are same or different, and show C1-C6 monovalent hydrocarbon groups, such as an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl group, a sec-butyl group, t-butyl group, n-pentyl group, n-hexyl group, a cyclohexyl group, and a phenyl group,  $R^7$  shows C1-C16 alkoxyl groups, such as  $R^5$  and the C1-C6 monovalent hydrocarbon group similar to  $R^6$ , a methoxy group, an ethoxy group, n-propoxy group, i-propoxy group, n-butoxy group, a sec-butoxy group, t-butoxy group, a lauryl oxy hydroxy group, and a stearyl oxy hydroxy group, p and q are the integers of 0-4, it is  $(p+q) = (\text{valence of } M)$ .

]

## [0067]

有機金属化合物(4)の具体例としては、

(イ) テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

#### [0068]

(ロ) テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；

(ハ) トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エ

As the example of organometallic-compound (4), (i) Organic zirconium compounds, such as a tetra-*n*-butoxy zirconium, a tri-*n*-butoxy \* ethyl acetoacetate zirconium, a di- *n*-butoxy \* bis (ethyl acetoacetate) zirconium, an *n*-butoxy \* tris (ethyl acetoacetate) zirconium, a tetrakis (*n*-propyl acetoacetate) zirconium, a tetrakis (acetyl acetoacetate) zirconium, and a tetrakis (ethyl acetoacetate) zirconium;

#### [0068]

(ro) Organic titanium compounds, such as tetra-*i*-propoxy titanium, di- *i*-propoxy \* bis (ethyl acetoacetate) titanium, di- *i*-propoxy \* bis (acetyl acetate) titanium, and a di- *i*-propoxy \* bis(acetylacetone) titanium;

(ha) Organoaluminium compounds, such as a tri-*i*-propoxy aluminium, a di- *i*-propoxy \* ethyl acetoacetate aluminium, a di- *i*-propoxy \* acetylacetonato aluminium, an *i*-propoxy \* bis (ethyl acetoacetate) aluminium, an *i*-propoxy \* bis (acetylacetonato) aluminium, a tris (ethyl acetoacetate) aluminium, a tris (acetylacetonato) aluminium, and a mono acetylacetonato \* bis (ethyl acetoacetate) aluminium, etc. can be mentioned.

チルアセトアセテート) アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物などを挙げることができる。

## 【0069】

これらの有機金属化合物(4)およびその部分加水分解物のうち、トリ-n-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-i-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

## 【0070】

また、有機スズ化合物の具体例としては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{16}H_{33})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{17}H_{35})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{18}H_{37})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{20}H_{41})_2$ 、

## [0069]

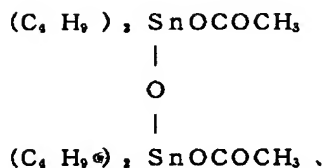
Among these organometallic-compound (4), and the partial hydrolyzate, a tri-n-butoxy \* ethyl acetoacetate zirconium, di- i-propoxy \* bis (acetylacetonato) titanium, a di- i-propoxy \* ethyl acetoacetate aluminium, a tris (ethyl acetoacetate) aluminium, or the partial hydrolyzate of these compounds are desirable.

## [0070]

moreover, as an example of an organic tin compound, the carboxylic acid type organic tin compound such as  $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ ,  $2(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)$ ,  $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_8H_{17})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{16}H_{33})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{17}H_{35})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{18}H_{37})_2$ ,  $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_{20}H_{41})_2$ ,

【0071】

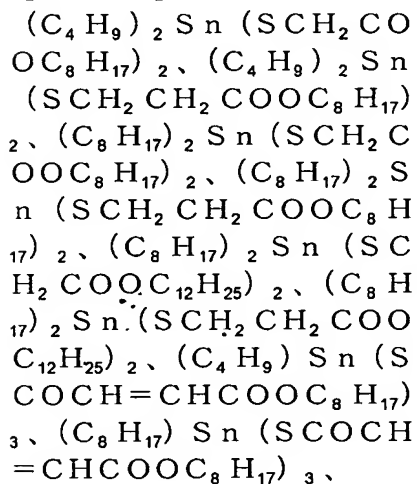
[0071]



$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$   
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{OCONa})_3$   $(\text{OCONa})_3$   
 などのカルボン酸型有機スズ化合物；

【0072】

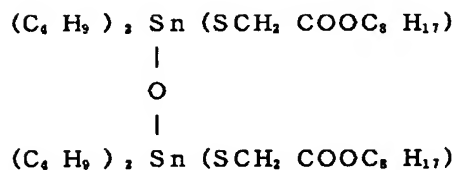
[0072]



mercaptide type organic tin compound, such as  
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ ,  $2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ ,  $2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ ,  $2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ ,  $2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2$ ,  $2(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2$  and  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$   
 $(\text{SCOCH}=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17})_3$ ,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{Sn}(\text{SCOCH}=\text{CHCOOC}_8\text{H}_{17})_3$ ,

【0073】

[0073]



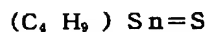
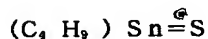
などのメルカプチド型有機スズ ;  
 化合物 ;

**[0074]**

$(C_4H_9)_2Sn=S$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn=S$ 、

**[0074]**

Sulfide type organic tin compound, such as  
 $(C_4H_9)_2Sn=S$ ,  $2(C_8H_{17})Sn=S$ ,



などのスルフィド型有機スズ化 ;  
 合物 ;

**[0075]**

$(C_4H_9)_2SnCl_3$ 、 $(C_4H_9)_2SnCl_2$ 、 $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ 、

**[0075]**

Chloride type organic tin compound, such as  
 $(C_4H_9)_2SnCl_3$ ,  $2(C_4H_9)_2SnCl_2$ ,  $2(C_8H_{17})_2SnCl_2$ ,



などのクロライド型有機スズ化 ;  
 合物 ;  $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ などの有機スズオ  
 キサイドや、これらの有機スズ  
 オキサイドとエチルシリケート、  
 マレイン酸ジメチル、マレ  
 イン酸ジエチル、フタル酸ジオ  
 クチルなどのエステル化合物と  
 の反応生成物などを挙げるこ  
 とができる。

$(C_4H_9)_2SnO$  and  $2(C_8H_{17})_2SnO$  etc. organic  
 tin oxide

and the reaction product of these organic tin  
 oxides and ester compounds, such as an ethyl  
 silicate, a maleic-acid dimethyl, diethyl maleate,  
 and dioctyl phthalate, etc. can be mentioned.

**【0076】**

(D) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

**[0076]**

A (D) component can be used individually or in mixture of 2 or more types, moreover, it can mix with a zinc compound or another reaction retarder, and can also use.

**【0077】**

(D) 成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

(D) 成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記

(A) 成分におけるオルガノシラン(1) 100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.01～80重量部、さらに好ましくは、0.1～50重量部であり、有機金属化合物等の場合、上記(A)成分におけるオルガノシラン(1) 100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.1～80重量部、さらに好ましくは、0.5～50重量部である。この場合、

(D) 成分の使用量が100重量部を超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

**[0077]**

It may mix a (D) component, when preparing a composition, moreover, it may mix with a composition in the phase which forms a coating film, furthermore, it may mix in the phase of both manufacture of a composition and formation of a coating film.

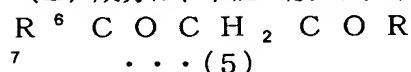
in other than an organometallic compound etc., the amount of the (D) component used receives 100 weight-parts of organosilane (1) in said (A) component, and is usually 0 to 100 weight-parts (preferably 0.01 to 80 weight-parts, more preferably 0.1 to 50 weight-parts).

In the case of an organometallic compound etc., it is usually 0 to 100 weight-parts (preferably 0.1 to 80 weight-parts, more preferably 0.5 to 50 weight-parts) to 100 weight-parts of organosilane (1) in said (A) component.

In this case, if the amount of the (D) component used exceeds 100 weight-parts, the storage stability of a composition will fall, the inclination a crack becomes easy to produce is in a coating film.

**【0078】****(E) 成分**

(E) 成分は、下記一般式(5)

**[0078]****(E) Component**

A (E) component is at least 1 type selected from the group consisting of the (beta)-diketones expressed with following-general-formula (5)



## 【0079】

〔式中、 $R^6$  および  $R^7$  は、有機金属化合物 (4) における上記各一般式のそれぞれ  $R^6$  および  $R^7$  と同義である〕で表される  $\beta$ -ジケトン類および  $\beta$ -ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。このような (E) 成分は、特に、上記 (D) 成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

## [0079]

[In the Formula,  $R_6$  and  $R_7$  are having the same meaning with  $R_6$  of each General formula and  $R_7$  in organometallic-compound (4).] and (beta)- keto ester, the carboxylic acid compound, a dihydroxy compound, an amine compound, and an oxyaldehyde compound.

As for such (E) component in particular, it is desirable to use together, when using an organometallic compound etc. as said (D) component.

## 【0080】

(E) 成分は、組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、(E) 成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記 (A) 成分と (B) 成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

## [0080]

A (E) component acts as a stability-improvement medicine of a composition.

That is, (E) component carries out a coordination to metal atoms, such as a said organometallic compound, the effect which promotes the copolycondensation reaction of said (A) component and (B) component by this organometallic compound etc. is controlled moderately.

It is presumed that the effect which makes the storage stability of the composition obtained further improve is achieved.

## 【0081】

(E) 成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサ-2, 4-ジオン、ヘプタ-2, 4-ジオン、ヘプタ-3, 5-ジオン、オクタ-2, 4-ジオン、ノナ-2, 4-ジオン、

## [0081]

As the example of a (E) component, acetylacetone, a methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, an acetoacetic acid-n-propyl, an acetoacetic acid-i-propyl, acetoacetic acid-n-butyl, acetoacetic acid-sec-butyl, acetoacetic acid-t-butyl, hexane -2,4- dione, a heptane -2,4- dione, a heptane -3,5- dione, octane -2,4- dione, a nonane -2,4- dione, a 5-methyl hexane -2,4- dione, malonic acid, an oxalic acid, a phthalic acid, glycolic acid, a salicylic acid, an aminoacetic acid, an imino acetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, glycol, a catechol, ethylenediamine, 2,2-bipyridine, 1,10-

5-メチルヘキサノール-2, 4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2, 2-ビピリジン、1, 10-フェナントリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。

(E) 成分は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0082】

(E) 成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3~20モルである。この場合、(E) 成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

#### 【0083】

##### (F) 成分

(F) 成分は、無機化合物の粉体および／またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。

#### 【0084】

(F) 成分をなす化合物の具体例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Sn}$

phenanthroline, a diethylenetriamine, 2-ethanolamine, dimethylglyoxime, dithizone, methionine, a salicylaldehyde, etc. can be mentioned.

Among these, acetylacetone and ethyl acetoacetate are desirable.

(E) A component can be used individually or in mixture of 2 or more types.

#### [0082]

The amount of the (E) component used is two mols or more (preferably three - 20 mols) usually to the organometallic compound 1 mol in a said organometallic compound etc.

In this case, if the amount of the (E) component used is less than two mols, there is an inclination which becomes inadequate [ the improvement effect of the storage stability of the composition obtained ].

#### [0083]

##### (F) Component

A (F) component consists of the fine particle and/or sol, or colloid of an inorganic compound, it is mixed according to the desired property of a coating film.

#### [0084]

As the example of a compound of making a (F) component,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlGaAs}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InGaAlP}$ ,  $\text{MgF}$  and  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{AlN}$ ,



$O_2$ 、 $Sn-In_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Sb-In_2O_3$ 、 $InP$ 、 $InSb$ 、 $InAs$ 、 $InGaAlP$ 、 $MgF$ 、 $CeF_3$ 、 $CeO_2$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $BeO$ 、 $SiC$ 、 $AlN$ 、 $Fe$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co$ 、 $Co-FeO_x$ 、 $CrO_2$ 、 $Fe_4N$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $Ba$  ferrite、 $SmCO_5$ 、 $YCO_5$ 、 $PrCO_5$ 、 $Sm_2CO_{17}$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_4O_3$ 、 $AlN$ 、 $SiC$ 、 $\alpha-Si$ 、 $SiN_4$ 、 $CoO$ 、 $Sb-SnO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $MnB$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Co_3B$ 、 $LiTaO_3$ 、 $MgO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $BeAl_2O_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZnO$ 、 $ZnS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnSb$ 、 $ZnTe$ 、 $PbTe$ 、 $PbS$ 、 $PbSe$ 、 $GeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $MnSi_{1.73}$ 、 $Mg_2Si$ 、 $\beta-B$ 、 $BaC$ 、 $BP$ 、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $Ru_2Si_3$ 、 $RuO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $FeTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $Al_2TiO_5$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Zr_2SiO_4$ 、 $2MgO_2-Al_2O_3-5SiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CdO$ 、 $CdS$ 、 $CdSe$ 、 $GaP$ 、 $GaAs$ 、 $CdFeO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $LaRhO_3$ 、 $GaN$ 、 $CdP$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $GaAsP$ 、 $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ 、 $Mg$  フェライト、 $Ni$  フェライト、 $Ni-Zn$  フェライト、 $Li$  フェライト、 $Sr$  フェライトなどを挙げる事ができる。これら (F) 成分は、単独でまたは 2 種以上を混合し

$Fe$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co$ 、 $Co-FeO_x$ 、 $CrO_2$ 、 $Fe_4N$ 、 $baTiO_3$ 、 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $Ba$  ferrite、 $SmCO_5$ 、 $YCO_5$ 、 $CeCO_5$  and  $PrCO_5$ 、 $Sm_2CO_{17}$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_4O_3$ 、 $AlN$  and  $SiC$ 、 $(\alpha)$ - $s$   $Si$  and  $SiN_4$ 、 $coO$ 、 $Sb-SnO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $MnB$  and  $Co_3O_4$ 、 $Co_3B$ 、 $liTaO_3$ 、 $MgO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $BeAl_2O_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZnO$ 、 $znS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnSb$ 、 $ZnTe$ 、 $PbTe$ 、 $PbS$ 、 $PbSe$ 、 $geSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $CoSi_2$  and  $MnSi_{1.73}$ 、 $Mg_2Si$ 、 $(\beta)$ - $s$   $B$ 、 $BaC$ 、and  $BP$ 、 $tiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $Ru_2Si_3$ 、 $RuO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $FeTiO_3$  and  $PbTiO_3$ 、 $Al_2TiO_5$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Zr_2SiO_4$ 、 $2MgO_2-Al_2O_3-5SiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $cdO$ 、 $CdS$ 、 $CdSe$ 、 $GaP$ 、 $GaAs$ 、 $CdFeO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $LaRhO_3$ 、 $GaN$ 、 $CdP$  and  $Nb_2O_5$ 、 $GaAsP$ 、 $Li_2O-Al_2O_3-4SiO_2$ 、 $Mg$  ferrite、 $Ni$  ferrite、a  $Ni-Zn$  ferrite、 $Li$  ferrite、 $Sr$  ferrite、etc. can be mentioned.

These (F) component can be used alone or in combination.

て使用することができる。

**【0085】**

(F)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。

**【0086】**

(F)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

**【0087】**

(F)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(F)成分を、上記(A)成分、(B)成分などと共加水分解・縮合させてもよい。

**【0088】**

(F)成分の使用量は、上記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、固形分で、通常、0～500重量部、好ましくは、0.1～400重量部である。

**【0089】**

**[0085]**

There is the sol or colloid of solvent -based dispersed in polar solvents, such as the water-based sol or water-based colloid dispersed in a fine particle and water, and isopropyl alcohol, and nonpolar solvents, such as toluene, in a (F) component's presence form.

In the case of the sol of solvent -based, or a colloid, depending on the dispersibility of a semiconductor, it may further dilute and use with water or a solvent, moreover, in order to improve a dispersibility, it may surface-treat and use.

**[0086]**

When a (F) component is the sol or colloid of a water-based sol or a water-based colloid, or solvent -based, solid-content concentration has desirable 40 weight% or less.

**[0087]**

As a method of mixing into a composition, it may add a (F) component after manufacture of a composition, or it may add at the time of manufacture of a composition, and the cohydrolysis \* condensation of (F) component may be done with said (A) component, (B) component, etc.

**[0088]**

The amount of the (F) component used is a solid content to 100 weight-parts of organosilane (1) in said (A) component, and is usually 0 to 500 weight-parts (preferably 0.1 to 400 weight-parts).

**[0089]**

他の添加剤

また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途充填材を添加・分散させることもできる。このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、ならびにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げることができる。

## 【0090】

上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、合成ムライト、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、クレー、ケイソウ土、消石灰、石膏、タルク、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、雲母、亜鉛緑、クロム緑、コバルト緑、ビリジアン、ギネー緑、コバルトクロム緑、シェーレ緑、緑土、マンガン緑、ピグメントグリーン、群青、紺青、ピグメントグリーン、岩群青、コバルト青、セルリアンブルー、ホウ酸銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジンクエロー、硫化鉛、ク

## Other additive

Moreover, the composition of this invention can also be made to add \* disperse a filling material separately for the coloring of the coating film obtained, thick-film-izing, etc.

As such a filling material, for example, a water-insoluble organic pigment and a water-insoluble inorganic pigment, the particulate, fibrous or scale likeceramics, metals, or alloys other than a pigment,

and these metal oxides, hydroxide, a carbonized material, a nitride, sulfide, etc. can be mentioned.

## [0090]

As the example of a said filling material, iron, copper, an aluminium, nickel, silver, zinc, a ferrite, carbon black, stainless steel, silicon dioxide, the titanium oxide for pigments, aluminium oxide, a chrome oxide, a manganese oxide, ferrous oxide, a zirconium oxide, a cobalt oxide, a synthetic mullite, aluminium hydroxide, iron hydroxide, silicon carbide, a silicon nitride, boron nitride, clay, a diatom earth, slaked lime, plaster, a talc, barium carbonate, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, barium sulfate, a bentonite, a mica, a zinc green, a chrome green, cobalt green, a viridian, a Guignet green, a cobalt chrome green, Schere green, green earth, a manganese green, pigment green, ultramarine blue, a navy blue, pigment green, mountain blue, cobalt blue, cerulean blue, boric-acid copper, a molybdenum blue, copper sulfide, cobalt purple, "mars" purple, manganese purple, a pigment violet, lead suboxide, a calcium plumbate, a zinc yellow, a lead sulfide, a chrome yellow, ocher, cadmium yellow, strontium yellow, a Titanium Yellow, a litharge, a pigment yellow, a cuprous oxide, cadmium red, a selenium red, a Chrome Vermilion, red ocher, a zinc white, antimony white, basic lead sulfate, titanium white, lithopone, silicic-acid lead, an oxidation zirconium, tungsten white, a lead zinc white, the Van Ji Sung white, a phthalic-acid lead,

ロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトポン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛亜鉛華、パンチソン白、フタル酸鉛、マンガン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマトミック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウイスキー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。

#### 【0091】

さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導

manganese white, lead sulfate, graphite, bone black, diamond black, "sermatomic" black, plant black, and potassium-titanate whisker, a molybdenum disulfide, etc. can be mentioned. These filling materials can be used alone or in combination.

The amount of the filling material used is 300 weight-parts or less usually to 100 weight-parts of total solids of a composition.

#### [0091]

Furthermore, in the composition of this invention, if necessary, well-known dehydrating agents, such as an orthoformic-acid methyl, ortho methyl acetate, and a tetra ethoxysilane; Dispersing agents, such as polyoxyethylene alkyl ether, a polyoxyethylene alkylphenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, a poly-carboxylic-acid type high molecular surface active agent, a poly-carboxylic-acid salt, a polyphosphate, a polyacrylate, a polyamide ester salt, and polyethyleneglycol;

Thickeners, such as celluloses, such as a methyl cellulose, an ethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, a hydroxy-propyl cellulose, and a hydroxypropyl methylcellulose, and a castor-oil derivative, a ferro silicic-acid salt;

Inorganic foaming agents, such as an ammonium carbonate, an ammonium hydrogencarbonate, an ammonium nitrite, sodium borohydride, and a calcium azide,

体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。

#### 【0092】

また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤（商品名。以下同様）としては、例えば、ビーエムヘミー（BM-CHEMIE）社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学（株）製のフローレンシリーズ；住友スリーエム（株）のFCシリーズ；東邦化学（株）のフルオナルTFシリーズなどを挙げることができ、シリコン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン（Sshmegmann）社のSshmegmannシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフ

organic foaming agents, such as azo compounds, such as an azobisisobutyronitril, hydrazine compounds, such as a diphenylsulphone-3,3'-disulfo hydrazine, a semicarbazide compound, a triazole compound, and N-nitroso compound,

and other additives, such as a surfactant, a silane coupling agent, a titanium coupling agent, and a color, can also be mixed.

#### [0092]

Moreover, a leveling agent can be mixed in order to improve the coating property of a composition more.

As the leveling agent (a brand name, hereunder-same shape) of the fluorine-based among such leveling agents, for example, BM1000, BM1100 of BM-Chemie (BM-CHEMIE);

Efka 772 of a Efka Chemicals company, Efka 777;

"florene" series made from Kyoeisha Chemistry;

FC series of Sumitomo 3M, Inc.;

"fluonal" TF series of Toho Chemical Industry Co., Ltd. etc. can be mentioned, as the leveling agent of a silicone type, for example, BYK series of a BYK-Chemie company;

Sshmeggo series of Sshmegmann (Sshmegmann);

Efka 30 of a Efka Chemicals company, Efka 31, Efka 34, Efka 35, Efka 36, Efka 39, Efka 83, Efka 86, and 88 etc. of Efka's can be mentioned, as the leveling agent of ether-based or ester-based, for example, "carfinol" of Nisshin-Chemical Industry;

Emergen of Kao Co., a Homogenol, etc. can be mentioned.

カ36、エフカ39、エフカ83、エフカ86、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業(株)のカーフィノール；花王(株)のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

**【0093】**

このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01～5重量%、さらに好ましくは0.02～3重量%である。

**【0094】**

レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

**【0095】**

本発明の組成物を調製するに際しては、(D)成分と(E)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、(D)成分と(E)成分とを使用する場合は、好ましくは、(A)～(E)成分のうち(E)成分を除いた混合物を得たのち、これに(E)成分を添加する方法が採用される。

**[0093]**

The finishing appearance of a coating film is improved by compounding such a leveling agent, it can coat uniformly also as a thin film. Preferably the amount of the leveling agent used is 0.01 to 5 weight% (further preferably 0.02 to 3 weight%) to all compositions.

**[0094]**

As a method of compounding a leveling agent, when preparing a composition, it may compound, moreover, it may compound with a composition in the phase which forms a coating film, furthermore, it may compound in the phase of both manufacture of a composition and formation of a coating film.

**[0095]**

When not using (D) component and (E) component on the occasion of preparing the composition of this invention, in particular the mixed method of each component is not limited. When not using a (D) component and (E) component, especially the mixed method of each component is not limited. However, when using (D) component and (E) component, preferably, after obtaining the mixture except (E) component among (A)-(E) component, (E) component is added to this. This method is adopted.

【0096】

組成物の調製法の実例としては、下記(i)～(iv)の方法などを挙げることができる。

(i) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、(B)成分、

(C)成分、(D)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、

(E)成分を添加する方法。

(ii) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いで(B)成分および(D)成分を加えて混合して、さらに縮合反応を行ったのち、(E)成分を添加する方法。

【0097】

(iii) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、(D)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いで(B)成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(E)成分を添加する方法。

(iv) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)の一部、(B)成分、(C)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いでオルガノシラン(1)の残部を添加して、さらに加水分解・部分縮合反応を行なったのち、(E)成分を添加する方法。

[0096]

The method of following (i)-(iv) etc. can be mentioned as an example of the preparation method of a composition.

(i) the method in which

(E) component is added, after adding the water of a predetermined amount to organosilane (1) which comprises a (A) component, (B) component, (C) component, (D) component, and the mixture consisting of the organic solvent of a required amount and performing the hydrolysis \* condensing reaction.

(ii) the method in which

The water of a predetermined amount is added to organosilane (1) which comprises a (A) component, and the mixture consisting of the organic solvent of a required amount, and the hydrolysis \* condensing reaction is performed, subsequently, (B) component and (D) component are added and it mixes, (E) component is added after further performing a condensing reaction.

[0097]

(iii) the method in which

The water of a predetermined amount is added to organosilane (1) which comprises a (A) component, (D) component, and the mixture consisting of the organic solvent of a required amount, and the hydrolysis \* condensing reaction is performed, subsequently, (B) component is added and it mixes, (E) component is added after further performing a partial condensing reaction.

(iv) the method in which

The water of a predetermined amount is added to one part of organosilane (1) which comprises a (A) component, (B) component, (C) component, and the mixture consisting of the organic solvent of a required amount, and the hydrolysis \* condensing reaction is performed, subsequently, remainder of organosilane (1) is added, (E) component is added after further performing the hydrolysis \* partial condensing reaction.

**【0098】**

なお、本発明においては、(A)～(E)成分以外の成分は、組成物を調製する適宜の段階で添加することができる。

**【0099】**

本発明の組成物は、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成し得る。また、本発明の組成物は、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する高硬度の塗膜を形成することができる。

**【0100】**

本発明の組成物を基材に塗布する際には、刷毛、ロールコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などの塗布方法により、1回塗りで厚さ0.1～40 $\mu$ m程度、2～3回塗りでは厚さ0.2～80 $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30～200℃程度の温度で10～60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。

**【0101】**

本発明の組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金

**[0098]**

In addition, in this invention, components other than (A)-(E) component can be added in the proper phase of preparing a composition.

**[0099]**

The composition of this invention is excellent in storage stability, and the coating film which improved resistance to contamination can be formed, without reducing adhesiveness, alkali resistance, organic chemical resistance, a weather resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, etc.

Moreover, the composition of this invention can form the high-hardened coating film which has an antifouling effect by water repellency and oil repellency which were excellent.

**[0100]**

When coating the composition of this invention to a base, the brush, a roll coater, a flow coater, the centrifugation coater, an ultrasonic coater, etc. are used.

Moreover, a coating film with a thickness of about 0.1 to 40 micrometer can be formed once by coating by coating methods, such as a dip coat, flow coating, spray, screen process, electrodeposition, and vapor deposition.

By coating, a coating film with a thickness of about 0.2 to 80 micrometer can be formed 2 to 3 times.

After that, it dries at normal temperature, or at the temperature about 30-200 degrees-Celsius, it heats about 10 to 60 minutes, and dries.

A coating film can be formed in various kinds of bases.

**[0101]**

As the base which can use the composition of this invention, for example, metals, such as iron, an aluminium, and stainless steel; Inorganic ceramic industry -based material,



属；セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料；フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）などのプラスチック成型品；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミドなどのプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラスなどを挙げることができる。また、本発明の組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。

#### 【0102】

これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができる。プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができる。無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができる。木質基材に対する表面処理

such as a cement, concrete, ALC, a flexible board, mortar, a slate, plaster, ceramics, and brick;

Plastic molded products, such as a phenol resin, an epoxy resin, polyester, a polycarbonate, polyethylene, a polypropylene, and an ABS resin (acrylonitrile-butadiene-styrene resin);

Plastic films, such as polyethylene, a polypropylene, polyvinyl alcohol, a polycarbonate, a polyethylene terephthalate, a polyurethane, and a polyimide, a timber, paper, glass, etc. can be mentioned.

Moreover, the composition of this invention is useful also to the repaint of a deterioration coating film.

#### [0102]

In these bases, it can also surface-treat beforehand for the purpose of a preparation of surfaces, an adhesiveness improvement, filling of a porous base, a smoothing, a patterning, etc.

As a surface treatment with respect to a metal-based base, a sanding, a degreasing, plating process, chromate treatment, a flame treatment, the coupling treatment, etc. can be mentioned, for example, as a surface treatment with respect to a plastic base, a blasting, a chemical treatment, a degreasing, a flame treatment, an oxidation treatment, a steam processing, a corona discharge treatment, ultraviolet-irradiation treatment, a plasma processing, ion treatment, etc. can be mentioned, for example, as a surface treatment with respect to an inorganic ceramic substrate, a sanding, filling, a patterning, etc. can be mentioned, for example, as a surface treatment with respect to a wooden base, a sanding, filling, moth proofing, etc. can be mentioned, for example, a paper quality — as the surface

としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げることができる。

**【0103】**

本発明の組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性（表面荒さ、含浸性、アルカリ性など）により塗膜の隠ぺい性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラスなどの場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。

**【0104】**

プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また顔料などの着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含みクリヤーでもよい。

**【0105】**

プライマーの種類としては、例

treatment with respect to a base – filling, moth proofing, etc. – it can mention

As a surface treatment with respect to a deterioration coating film, a surface preparation etc. can further be mentioned, for example.

**[0103]**

The application operation by the composition of this invention changes with the kind and state of a base, and coating methods.

For example, since in the case of a metal - based base the concealment property of a coating film changes with characteristics (surface roughness, an impregnating ability, alkalinity, etc.) of a base using a primer in the case of an inorganic ceramic substrate if there is the need for a rust proof, a primer is usually used.

Moreover, in the case of the repaint of a deterioration coating film, a primer is used when deterioration of the old coating film is remarkable.

In the case of the base of other than that, for example, a plastic, a timber, paper, glass, etc., even if it uses a primer according to an application, it is not necessary to use.

**[0104]**

Especially the kind of primer is not limited, what is sufficient is just to have the effect which makes the adhesiveness of a base and a composition improve.

It chooses according to the kind of base, and a purpose of use.

A primer can be used individually or in mixture of 2 or more types,

**[0105]**

As the kind of primer, for example, an alkyd

例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンや、本発明における (A) 成分からなる組成物、(A) 成分と (F) 成分とからなる組成物、(A) 成分と (B) 成分とからなる組成物、(A) 成分と (B) 成分と (F) 成分とからなる組成物などを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。

**【0106】**

また、本発明の組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第3,986,997号明細書、米国特許第4,027,073号明細書などに記載されたコロイダルシリカとシロキサン樹脂との安定な分散液のようなシロキサン樹脂系塗料などからなるクリア層を形成することもできる。

**【0107】**

resin, an amino alkyd resin, an epoxy resin, polyester, an acrylic resin, a urethane resin, a fluororesin, an acryl silicone resin, an acryl emulsion, an epoxy emulsion, a polyurethane emulsion, and a polyester emulsion, the composition consisting of (A) component in this invention, the composition which consists of a (A) component and (F) component, the composition which consists of a (A) component and (B) component, and the composition which consists of a (A) component, (B) component, and (F) component can be mentioned.

Moreover, to these primers, when the adhesiveness of the base in severe conditions and a coating film is necessary, various kinds of functional groups can also be provided.

As such a functional group, a hydroxyl group, a carboxyl group, a carbonyl group, an amide group, an amine group, a glycidyl group, the alkoxy silyl group, an ether bond, an ester bond, etc. can be mentioned, for example.

**[0106]**

Moreover, for raising the antiwear quality and gloss of a coating film, on the faceside of the coating film formed from the composition of this invention, for example, the clear layer consisting of siloxane resin-based coating etc., such as a stable dispersion of a colloidal silica and a siloxane resin described in US Patent No. 3,986,997 specification, US Patent No. 4,027,073 specification, can also be formed.

**[0107]**

本発明の組成物を基材に適用した形態には、次のようなものがある。

(a) 基材／組成物（クリアー、エナメル）

(b) 基材／組成物（エナメル）／組成物（クリアー）

(c) 基材／組成物（クリアー、エナメル）／他の有機塗料／組成物（クリアー）

ここで、クリアーは着色成分を含まない組成物であり、エナメルは着色成分を含む組成物である。なお、上記（a）～（c）の場合、必要に応じて基材に予めプライマー層を設けることができるのは前述したとおりである。

#### 【0108】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものでない。実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り重量基準である。

#### 【0109】

実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

(1) MwおよびMn

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、(A)成分 1 g または (B)成分 0.1 g を、

There is the following in the form which used the composition of this invention to the base.

(a) A base/composition (a clearance, enamel)

(b) A base / composition (enamel) / composition (clear)

(c) A base / composition (a clearance, enamel) / other organic coating / composition (clearance)  
Here, a clearance is a composition which does not contain a coloring component.

An enamel is a composition containing a coloring component.

In addition, in the case of said (a)-(c), a primer layer can be beforehand provided in a base as required as mentioned above.

#### [0108]

##### [Example]

Hereafter, an Example is given and Embodiment of this invention is further demonstrated concretely.

However, this invention is not restrained at all by these Examples.

The section and percentage in an Example and Comparative Example are a basis of weight, unless it mentions specially.

#### [0109]

Various kinds of measurement \* evaluation in an Example and Comparative Example was performed by the following method.

(1)

Mw and Mn

It measured by the gel permeation chromatography (GPC) by the following conditions.

Sample: Using tetrahydrofuran as a solvent, it dissolved in 100 cc tetrahydrofuran, respectively, and 1g of (A) components and 0.1g of (B) components were prepared.

それぞれ100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：東ソー（株）製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム（HCL8120）

カラム：東ソー（株）製のTSKgel G4000HXL、同G3000HXL、同2000HXL（長さ50cm）

測定温度：40℃

流速：1.5ml/分

Standard polystyrene :

The standard polystyrene by the USA pressure chemical company was used.

Apparatus :

The high temperature high-speed gel permeation chromatogram by Tosoh CORP. (HCL8120)

Column :

TSKgel G4000HXL by Tosoh CORP., this G3000HXL, said 2000 HXL (length 50cm)

Measurement temperature :

40 degrees-Celsius

The flow rate :

1.5 ml/min

#### 【0110】

##### (2) 保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製ビン内に、常温で3ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化を生じていないものについては、東京計器（株）製のBM型粘度計による粘度測定を行い、変化率が20%以内のものを、“変化なし”とした。

##### (3) 密着性

JIS K5400による基盤目テスト（ます目100個）により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

##### (4) 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

#### [0110]

##### (2)

##### Storage stability

Tight plugging preservation of the composition which does not add a hardening accelerator is carried out for three months at normal temperature into a polyethylene bin, the existence of a gelling was judged by visual-observation.

About what does not produce the gelling, the viscosimetry by BM mold viscosity meter by Tokyo Keiki Co., Ltd. is performed, a variation rate less than 20% was made into the "no change."

##### (3)

##### Adhesiveness

By the squares test (100 divisions) by JIS K5400, a tape friction test is implemented 3 times, it depended on the average.

##### (4)

##### Hardness

It depended on the pencil hardness by JIS K5400.

#### 【0111】

##### (5) 耐アルカリ性(1)

塗膜上に、濃度1～40%の水酸化ナトリウム水溶液を1cc滴下し、蓋付きシャーレ中で8

#### [0111]

##### (5)

##### Alkali-proof (1)

On a coating film, one cc of sodium hydroxide aqueous solution of 1 to 40 % of concentration

時間静置後、水洗したのち、塗膜の状態を目視により観察して、塗膜に異常のない水酸化ナトリウム水溶液の最大濃度を求めた。

(6) 耐アルカリ性(2)

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

(7) 耐酸性

塗膜上に、濃度5%の硫酸水溶液を1cc滴下し、蓋付きシャーレ中で8時間静置後、水洗したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

【0112】

(8) 耐有機薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。

(9) 耐湿性

試験片を、温度50℃、湿度95%の環境下に、連続1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。

(10) 耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、剥がれなど)を目視により観察した。

【0113】

(11) 耐温水性

無機質基材を用いた試験片を、60℃の温水中に14日間浸漬

is dropped, after standing in a Petri dish with a lid for 8 hours and rinsing, the state of a coating film is observed by visual-observation, it found the maximum concentration of the sodium hydroxide aqueous solution which does not have abnormality in a coating film.

(6)

Alkali-proof (2)

After immersing a test piece for 60 days in saturated calcium-hydroxide aqueous solution, the state of a coating film was observed by visual-observation.

(7)

Acid resistance

On a coating film, one cc of sulfuric-acid aqueous solution of 5 % of concentration is dropped, after standing in a Petri dish with a lid for 8 hours and rinsing, the state of a coating film was observed by visual-observation.

[0112]

(8)

Organic chemical resistance

Two cc of isopropyl alcohol is dropped on a coating film, after wiping off with cloth after 5 minutes, the state of a coating film was observed by visual-observation.

(9)

Moisture resistance

The test piece was conserved by the environment of temperature 50 degrees-Celsius and 95 % of humidity for continuous 1,000 hours.

It picked out and the state of a coating film was observed by visual-observation.

(10)

Weather resistance

By JIS K5400, an irradiation examination is implemented in sunshine weather meter for 3,000 hours, the appearances (a crack, peeling, etc.) of a coating film were observed by visual-observation.

[0113]

(11)

Heat-resistance water

After immersing the test piece using an

したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

(12) 耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック／灯油＝1／2（重量比）の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

○；汚染なし

△；少し汚染されている。

×；汚染が著しい。

【0114】

(13) 透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10μmとなるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

◎；透過率が80%を超える。

○；透過率が60～80%

△；透過率が60%未満

(14) 撥水性・撥油性

塗膜に水またはサラダ油を1滴乗せ、傾けたときに液滴の滑り落ち具合を観察し、下記基準で評価した。

○；傾斜角60度未満で容易に滑り落ちる。

△；傾斜角60度以上、90度未満で滑り落ちる。

×；傾斜角90度以上でも滑り落ちない。

(15) 接触角

塗膜に水またはサラダ油を静かに1滴乗せたときの接触角を測定した。

inorganic base for 14 days in the warm water of 60 degrees-Celsius, the state of a coating film was observed by visual-observation.

(12)

Resistance to contamination

On a coating film, the paste consisting of the mixture of carbon black / kerosene =1/2 (weight ratio) is applied, after leaving it at room temperature for 24 hours, it rinses using sponge, the contamination state of a coating film is observed, the following reference standard evaluated.

CIRCLE;No contamination

TRIANGLE;It contaminates for a while.

\*; A contamination is remarkable.

[0114]

(13)

Transparency

After coating each composition on quartz glass so that it may become the dry film thickness of 10 micrometer, a visible light transmission is measured, the following reference standard evaluated.

DOUBLE-CIRCLE;

A transmittance exceeds 80 %.

CIRCLE;

A transmittance is 60 to 80 %.

TRIANGLE;

A transmittance is 60 % less.

(14)

Water-repellency \* oil repellency

Water or one drop of salad oil is put on a coating film, when it leans, the sliding-off condition of a droplet is observed, the following reference standard evaluated.

CIRCLE;

At less than 60 tilt angle, slides down easily.

TRIANGLE;

It slides down in tilt angle 60 degrees - 90 degrees.

\*;

At least 90 tilt angle or more is not slid down.

(15)

Contact angle

The contact angle when putting calmly water or one drop of salad oil on a coating film was

measured.

#### 【0115】

参考例1〔フッ素含有アクリル系重合体(B-1)の調製〕  
 還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表1に示す単量体成分と、イソブチルアルコール105部、メチルエチルケトン70部、メタノール35部を加えて混合したのち、攪拌下で80℃に加温し、この混合物に、アゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分かけて滴下し、さらに80℃で5時間反応させて、固形分濃度40%のフッ素含有アクリル系重合体[(B-1)成分]を得た。

#### 【0116】

参考例2〔フッ素含有ビニルエーテル系重合体(B-2)の調製〕  
 還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表1に示す単量体成分と、メチルイソブチルケトン320部を加えて混合したのち、攪拌下で100℃に加温し、この混合物に、シロキサンユニット含有アゾ系開始剤3部とラウリルパーオキサイド0.5部を滴下し、さらに100℃で5時間反応させて、固形分24%のフッ素含有ビニルエーテル系重合体[(B-2)成分]を得た。

#### 【0117】

参考例3〔アクリル系重合体(B-3)の調製〕  
 表1の(B-3)成分の欄に示す単量体成分を用いた以外は、

#### [0115]

Reference Example 1

[Manufacture of fluorine-containing acrylic polymer (B-1)] To a reflux condenser and the reactor equipped with the agitator The monomer component shown to Table 1, 105 parts of isobutyl alcohol, 70 parts of methyl ethyl ketone, 35 parts of methanol are added mixed.

It heats to 80 degrees-Celsius with stirring, the solution which dissolved 4 parts of azobis isovaleronitriles in 10 parts of xylenes is dropped at this mixture over 30 minutes, it is made to further react at 80 degrees-Celsius for 5 hours.

The fluorine-containing acrylic polymer [a (B-1) component] of 40 % of solid-content concentration was obtained.

#### [0116]

Reference Example 2 .

[Manufacture of fluorine-containing vinyl ether -based polymer (B-2)] To a reflux condenser and the reactor equipped with the agitator,

and 320 parts of methyl isobutyl ketones were added, and mixed.

It heats to 100 degrees-Celsius with stirring, 3 parts of siloxane unit containing azo -based initiators and 0.5 parts of lauryl peroxides are dropped at this mixture, it is made to further react at 100 degrees-Celsius for 5 hours.

The fluorine-containing vinyl ether -based polymer [a (B-2) component] of 24 % of solid contents was obtained.

#### [0117]

Reference Example 3 [manufacture of acrylic polymer (B-3)]

It is made the same as that of Reference Example 1 except having used the monomer component shown in the column of the (B-3)



参考例 1 と同様にして、固形分 40 % のアクリル系重合体 [(B-3) 成分] を得た。

#### 【0118】

参考例 4 [ビニルエーテル系重合体 (B-4) の調製]

表 1 の (B-4) 成分の欄に示す単量体成分を用いた以外は、参考例 2 と同様にして、固形分 40 % のビニルエーテル系重合体 [(B-4) 成分] を得た。

#### 【0119】

実施例 1 ~ 4

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表 2 に示す (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分を加えて混合し、攪拌下、60 °C で 5 時間反応させた。次いで、(E) 成分を後添加して、室温まで冷却し、固形分濃度 20 % の組成物を得た。また、ここで得られた組成物を、アルカリ脱脂したアルミニウム板 (JISH4000, A1050P) に、乾燥膜厚 5 μm になるようにスプレー法により塗布し、150 °C で 10 分間加熱乾燥して、試験片を作製した。組成物の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表 4 に示す。

#### 【0120】

表 4 に示される結果から明らかのように、本発明の組成物は、特に耐候性、保存安定性が優れ、しかも密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐 (温) 水性、耐汚染性などに優れ、し

component of Table 1, the acrylic polymer [a (B-3) component] of 40 % of solid contents was obtained.

#### 【0118】

Reference Example 4 [manufacture of vinyl ether-based polymer (B-4)]

It is made the same as that of Reference Example 2 except having used the monomer component shown in the column of the (B-4) component of Table 1, the vinyl ether-based polymer [a (B-4) component] of 40 % of solid contents was obtained.

#### 【0119】

Example 1-4

To a reflux condenser and the reactor equipped with the agitator, (A) component, the (B) component, (C) component, and (D) component which are shown in Table 2 are added, and mixed, it was made to react at 60 degrees-Celsius while stirring for 5 hours.

Subsequently, (E) component is back-added, it cools to room temperature, the composition of 20 % of solid-content concentration was obtained.

Moreover, the composition obtained here is coated to the aluminum plate (JISH4000, A1050P) which carried out the alkaline degreasing by the spray method so that it may become the dry film thickness of 5 micrometer, a heat drying is carried out for 10 minutes at 150 degrees-Celsius, the test piece was produced.

The evaluation result of the storage stability of a composition and the various evaluation results of a test piece are shown in Table 4, respectively.

#### 【0120】

As is evident from the result shown by Table 4, especially as for the composition of this invention, a weather resistance and storage stability are excellent, and a coating film excellent in adhesiveness, alkali resistance, organic chemical resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, resistance

かも硬度の高い塗膜を形成するものであり、オルガノシラン系コーティング材として極めて高度の特性バランスを有するものである。

to contamination, and with high hardness can be formed.

It has characteristics balance very high degree as an organosilane -based coating material.

#### 【0121】

比較例 1～4

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表 3 に示す (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分および (D) 成分を加えて混合し、攪拌下、60℃で5時間反応させた。次いで、(E) 成分を後添加して、室温まで冷却し、固形分濃度 20% の組成物を得た。ここで得られた組成物を、実施例 1 と同様にして、試験片を作製した。組成物の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、表 5 に示す。

#### [0121]

Comparative Example 1-4

(A) component, the (B) component, (C) component, and (D) component which are shown in Table 3 are added to a reflux condenser and the reactor equipped with the agitator, and mixed, it was made to react at 60 degrees-Celsius while stirring for 5 hours.

Subsequently, (E) component is back-added, it cools to room temperature, the composition of 20 % of solid-content concentration was obtained.

The composition obtained here is made to be the same as that of Example 1, the test piece was produced.

The evaluation result of the storage stability of a composition and the various evaluation results of a test piece are shown in Table 5.

#### 【0122】

表 5 に示される結果から明らかのように、比較例 1 および比較例 2 の組成物は、本発明の必須成分である (B) 成分を使用していないため、耐アルカリ性、耐候性、撥水性、撥油性に劣る。比較例 3 および比較例 4 の組成物は、(B-a) 単量体を含まない単量体成分を重合して得られた (B-3) 成分または (B-4) 成分を用いているため、すなわち、フッ素を含まないアクリル系重合体またはビニルエーテル系重合体を用いているため、耐候性、撥水性、撥油性に劣る。

#### [0122]

As is evident from the result shown by Table 5, since the composition of Comparative Example 1 and Comparative Example 2 is not using the (B) component which is an essential component of this invention, it is inferior to alkali resistance, a weather resistance, water repellency, and oil repellency.

The (B-3) component or (B-4) component which polymerized the monomer component which does not contain a monomer (B-a), and was obtained is used for the composition of Comparative Example 3 and Comparative Example 4.

That is, the acrylic polymer or vinyl ether -based polymer which does not contain a fluorine is used.

Therefore, it is inferior to a weather resistance, water repellency, and oil repellency.

## 【0123】

なお、表1中、(\*1)および(\*2)は、次の化合物である。

\*1) 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート

\*2) 4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン

## [0123]

in addition, in Table 1 (\*1) and (\*2) are the following compound.

\*1) 1H, 1H, 5H- octafluoro pentyl methacrylate

\*2) 4-methacryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethyl piperidine

## 【0124】

## [0124]

## 【表1】

## [Table 1]

重合体名称	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)
(B-a) 単量体；				
フッ素モノマー (*1)	10.0	-	-	-
ヘキサフルオロプロピレン	-	66.3	-	-
(B-b) 単量体；				
メチルメタクリレート	53.0	-	63.0	-
2-エチルヘキシルアクリレート	5.7	-	5.7	-
ブチルアクリレート	4.3	-	4.3	-
シクロヘキシルメタクリレート	6.0	-	6.0	-
(B-c) 単量体；				
γ-メタクリロキシプロピル	11.3	-	11.3	-
トリメトキシシラン	-	5.1	-	5.1
(B-d) 単量体；				
モノマー a (*2)	5.0	-	5.0	-
ジカプロラクトン	0.8	-	0.8	-
アクリル酸	3.9	-	3.9	-
(B-e) 単量体；				
エチルビニルエーテル	-	28.6	-	94.9
固形分濃度 (%)	40	24	40	24
分子量 (Mn)	15,000	20,000	20,000	30,000

Polymer name  
(B-a) Monomer;  
Fluorine monomer  
Hexafluoropropylene  
(B-a) Monomer;  
Methylmethacrylate  
2-ethylhexyl acrylate  
Butylacrylate  
Cyclohexyl methacrylate  
(B-a) Monomer;  
(gamma)-methacryloxy propyl trimethoxysilane  
Vinyl trimethoxysilane  
(B-d) Monomer;  
Monomer a  
Di-caprolactone  
Acrylic acid  
(B-e) Monomer;  
Ethyl vinyl ether  
Solid-content concentration  
Molecular weight

【 0 1 2.5 】

[0125]

【表 2】

[Table 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
混合成分 (部)				
(A) 成分 ;				
メチルトリメトキシシラン	51	51	85	85
ジメチルジメトキシシラン	27	27	-	-
(B) 成分 ;				
(B-1) 固形分 40 %	45	-	45	-
(B-2) 固形分 24 %	-	82	-	82
(B-3) 固形分 40 %	-	-	-	-
(B-4) 固形分 24 %	-	-	-	-
(C) 成分 ;				
i-プロピルアルコール	250	145	234	132
メチルエチルケトン	19	52	18	48
(D) 成分 ;				
ジ-i-プロポキシ・エチル	3	-	3	-
アセトアセテートアルミニウム				
トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム	-	33	-	33
後添加成分 (部)				
(E) 成分 ;				
アセチルアセトン	5	10	5	10

## Example 1-4

A mixed component (part)

(A) Component;

Methyl trimethoxysilane

Dimethyl trimethoxysilane

(B) Component;

(B-1) - (B-4) solid content

(C) Component;

i-propyl alcohol

Methyl ethyl ketone

(D) Component;

Di-i-propoxy ethyl acetoacetate aluminium

Tris (ethyl acetoacetate) aluminium

A part for a later-addition addition (part)

(E) Component;

Acetylacetone

【0126】

[0126]

【表 3】

[Table 3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
混合成分 (部)				
(A) 成分;				
メチルトリメトキシシラン	80	105	51	51
ジメチルジメトキシシラン	43	55	27	27
(B) 成分;				
(B-1) 固形分 40%	-	-	-	-
(B-2) 固形分 24%	-	-	-	-
(B-3) 固形分 40%	-	-	45	-
(B-4) 固形分 24%	-	-	-	82
(C) 成分;				
1-プロピルアルコール	250	145	250	145
メチルエチルケトン	19	52	19	62
(D) 成分;				
ジ-1-プロポキシ・エチル	3	-	3	-
アセトアセテートアルミニウム				
トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム	-	33	-	33
後添加成分 (部)				
(E) 成分;				
アセチルアセトン	5	10	5	10

Comparative Examples 1-4

A mixed component (part)

(A) Component;

Methyl trimethoxysilane

Dimethyl trimethoxysilane

(B) Component;

(B-1) - (B-4) solid content

(C) Component;

i-propyl alcohol  
 Methyl ethyl ketone  
 (D) Component;  
 Di- i-propoxy ethyl acetoacetate aluminium  
 Tris (ethyl acetoacetate) aluminium  
 A part for a later-addition addition (part)  
 (E) Component;  
 Acetylacetone

【 0 1 2 7 】

[0127]

【表 4】

[Table 4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
密着性 (個数 / 100)	100	100	100	100
鉛筆硬度	3H	3H	4H	4H
耐アルカリ性①	10%	10%	10%	10%
耐アルカリ性②	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐酸性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐有機薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性 ; 外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐汚染性	○	○	○	○
透明性	◎	◎	◎	◎
撥水・撥油性	○	○	○	○
水の接触角 (度)	100	105	95	100
油の接触角 (度)	50	60	50	60

Example 1-4

Storage stability

Adhesiveness (number of objects/100)

Pencil altitude

Alkali-proof (1)

Alkali-proof (2)  
Acid resistance  
Organic chemical resistance  
Moisture resistance  
Weather resistance; appearance  
Water resisting property  
Resistance to contamination  
Transparency  
A water repellent and oil repellency  
The contact angle of water (degree)  
The contact angle of an oil (degree)

No change  
With no abnormality

【 0 1 2 8 】

[0128]

【表 5】

[Table 5]



	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
密着性 (個数/100)	100	100	100	100
鉛筆硬度	5H	5H	3H	3H
耐アルカリ性①	5%	5%	5%	5%
耐アルカリ性②	光沢低下	光沢低下	異常なし	異常なし
耐酸性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐有機薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性; 外観	ミクロ	ミクロ	ミクロ	ミクロ
	クラック	クラック	クラック	クラック
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐汚染性	○	○	○	○
透明性	◎	◎	◎	◎
撥水・撥油性	△	△	△	△
水の接触角 (度)	95	95	95	95
油の接触角 (度)	50	50	50	50

## Comparative Examples 1-4

Storage stability

Adhesiveness (number of objects/100)

Pencil altitude

Alkali-proof (1)

Alkali-proof (2)

Acid resistance

Organic chemical resistance

Moisture resistance

Weather resistance; appearance

Water resisting property

Resistance to contamination

Transparency

A water repellent and oil repellency

The contact angle of water (degree)

The contact angle of an oil (degree)

No change

Gloss fall With no abnormality

Micro crack

【 0 1 2 9 】

[0129]

**【発明の効果】**

本発明のコーティング用組成物は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有しているため、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐（温）水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成することができる。しかも、該塗膜は、硬度が高く、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する。

**[EFFECT OF THE INVENTION]**

The composition for a coating of this invention is containing the fluorine -based polymer which has a specific organosilane component and a silyl group.

Therefore, it is excellent in storage stability, and the coating film which improved resistance to contamination can be formed, without reducing adhesiveness, alkali resistance, organic chemical resistance, a weather resistance, moisture resistance, a warm-water resistance, etc.

And this coating film has high hardness and has an antifouling effect by water repellency and oil repellency which were excellent.

---

## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

[WWW.DERWENT.CO.UK](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

[WWW.DERWENT.CO.JP](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191977

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C09D143/04

C09D129/10

C09D183/06

(21)Application number : 10-368610

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : SHIMADA JIYUNSEISHI  
SAKAGAMI TOSHIKI

(54) COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition capable of giving coating film with high hardness and antifouling effect owing to its high water and oil repellency by compounding specific organosilane(s) and a silyl group-bearing fluoropolymer.

SOLUTION: This coating composition is obtained by compounding at least one kind selected from the group consisting of organosilanes of the formula  $(R1)_nSi(OR2)_{4-n}$  ( $R1$  is a 1-8C organic group;  $R2$  is a 1-5C alkyl or 1-6C acyl;  $n$  is 0-2), hydrolyzates thereof and condensates thereof and a fluorine-contg. acrylic or fluorine-contg. vinyl ether-based polymer having silyl groups each bearing silicon atom(s) bound to hydrolyzable group and/or hydroxyl group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

10/058423

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-191977

(P2000-191977A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 143/04		C 0 9 D 143/04	4 J 0 3 8
129/10		129/10	
183/06		183/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-368610	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成10年12月25日 (1998. 12. 25)	(72) 発明者	嶋田 遵生子 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	阪上 俊規 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐（温）水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成することができ、しかも、該塗膜は硬度が高く、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する、コーティング用組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 一般式  $(R^1)_n Si(OR^2)_{4-n}$  で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに、下記 (B-1) および/または (B-2) を含有するコーティング用組成物。

(B-1) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体

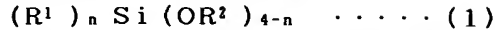
(B-2) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体

PTO 2003-2978

S.T.I.C. Translations Branch

## 【特許請求の範囲】

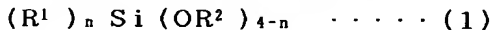
## 【請求項1】 (A) 下記一般式(1)



(式中、 $R^1$  は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに

(B-1) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

## 【請求項2】 (A) 下記一般式(1)



(式中、 $R^1$  は、2個存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種、ならびに

(B-2) 加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体を含有することを特徴とするコーティング用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水性および撥油性による防汚性機能を有するコーティング用組成物に関し、詳しくは、シリル基を有するフッ素系重合体を含有するオルガノシラン系のコーティング組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】オルガノシラン系コーティング材は、耐候(光)性、耐汚染性などに優れたメンテナンスフリーのコーティング材として技術開発が進められている。このようなオルガノシラン系コーティング材に対する要求性能はますます厳しくなっており、近年では、塗膜外觀、密着性、耐候性、耐熱性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐絶縁性、耐摩耗性、耐汚染性などに優れ、硬度の高い塗膜を形成することのできるコーティング材が求められている。

【0003】特に、耐汚染性を改善するためには、塗膜表面を親水性化するとよいことが認められているが、これは、汚染回復性(洗浄性)の向上を目的としてなされる処理であり、汚染物質の付着量に対して汚染回復性が上回った場合のみ、耐汚染性の効果が得られる。これに対し、塗膜に撥水・撥油性を持たせる方法によれば、汚染物質が親水性、親油性のいずれの物質であっても、塗

膜への付着性を低減させりことができる。従来、塗膜への撥水・撥油性の付与は、オイルや界面活性剤の添加によって行われているが、このような方法では、長期にわたって耐汚染性を維持することは困難である。

【0004】一方、オルガノシラン系コーティング材に対する要求性能をある程度満たすコーティング用組成物として、オルガノシランの部分縮合物、コロイダルシリカの分散液およびシリコーン変性アクリル樹脂を配合した組成物(特開昭60-135465号公報)、オルガノシランの縮合物、ジルコニウムアルコキシドのキレート化合物および加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(特開昭64-1769号公報)、オルガノシランの縮合物、コロイド状アルミナおよび加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を配合した組成物(米国特許第4,904,721号明細書)などが提案されている。

【0005】しかしながら、上記特開昭60-135465号公報および米国特許第4,904,721号明細書に記載されている組成物から得られる塗膜は、長時間の紫外線照射により光沢が低下するという欠点がある。また、上記特開昭64-1769号公報に記載されている組成物は、保存安定性が充分ではなく、固形分濃度を高くすると短期間でゲル化し易いという問題を有している。

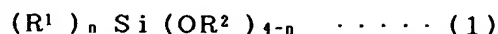
【0006】さらに、本願出願人は、既に、オルガノシランの加水分解物および/またはその部分縮合物、加水分解性および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するビニル系樹脂、金属キレート化合物、ならびにβ-ジケトン類および/またはβ-ケトエステル類を含有するコーティング用組成物(特開平5-345877号公報)を提案している。この組成物は、オルガノシラン系コーティング材に求められている上記塗膜性能のバランスに優れているが、これらの性能に新たに撥水性、撥油性、滑り性などを付与した新規な材料が強く求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有し、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。また、本発明は、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する高硬度の塗膜を形成することができるコーティング組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記一般式(1)



(式中、 $R^1$  は、2個存在するときは同一または異な

り、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^2$  は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～2の整数である。)で表されるオルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物の群から選ばれる少なくとも1種(以下「(A)成分」という)、ならびに

(B-1)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有アクリル系重合体(以下「(B-1)成分」という)を含有する

(B-2)加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体(以下「(B-2)」成分といい、(B-1)成分と(B-2)成分を総称して、「(B)成分」という)を含有することを特徴とするコーティング用組成物を提供するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の組成物を構成する各成分について、順次説明する。

#### (A)成分

本発明のコーティング組成物に配合される(A)成分は、上記一般式(1)で表されるオルガノシラン(以下「オルガノシラン(1)」という)、オルガノシラン(1)の加水分解物、およびオルガノシラン(1)の縮合物から選択された少なくとも1種である。すなわち、(a)成分は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であってもよい。ここで、上記オルガノシラン(1)の加水分解物は、オルガノシラン(1)に2～4個含まれる $OR^2$ 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。また、上記オルガノシラン(1)の縮合物は、オルガノシラン(1)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0010】一般式(1)において、 $R^1$ の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基や、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、アシル基、グリシジル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミ

ド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げるができる。

【0011】 $R^1$ の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げるができる。ただし、これらの置換誘導体からなる $R^1$ の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。一般式(1)中に、 $R^1$ が2個存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0012】また、 $R^2$ の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基などを挙げるができる。炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、カプロイル基などを挙げるができる。一般式(1)中に複数個存在する $R^2$ は、相互に同一でも異なってもよい。

【0013】このようなオルガノシラン(1)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ペンチルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘプチルトリメトキシシラン、 $n$ -オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキ

シシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類のほか、メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類が好ましく、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが好ましい。

【0015】本発明において、オルガノシラン(1)としては、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40～95モル%とジアルコキシシラン60～5モル%との組み合わせが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0016】オルガノシラン(1)は、そのまま、あるいは加水分解物および/または縮合物として使用される。オルガノシラン(1)を加水分解物および/または縮合物として使用する場合、予め加水分解・縮合させて(A)成分として使用することもできるが、後述するように、オルガノシラン(1)を残りの成分と混合して組成物を調製する際に、適量の水を添加することにより、オルガノシラン(1)を加水分解・縮合させて、(A)成分とすることが好ましい。(A)成分が縮合物として使用されるとき、該縮合物のポリスチレン換算重

量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは、800～100,000、さらに好ましくは、1,000～50,000である。

【0017】また、(A)成分の市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン(株)製のシリコンレジン、信越化学工業(株)製のシリコンレジン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

【0018】本発明において、(A)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0019】(B)成分

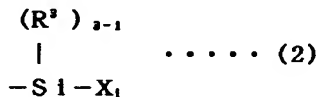
本発明における(B)成分は、加水分解性基および/または水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基(以下「特定シリル基」という)を有するフッ素系重合体である。これらのフッ素系重合体としては、(B-1)成分および(B-2)成分が挙げられる。

【0020】(B-1)成分；(B-1)成分は、加水分解性基および/または特定シリル基を有し、好ましくは、特定シリル基が重合体分子鎖の末端および/または側鎖に有するフッ素含有アクリル系重合体である。

【0021】このような(B-1)成分は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および/または水酸基が、上記(A)成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

【0022】(B-1)成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001～20重量%である。

【0023】特定シリル基は、好ましくは下記一般式(2)



(式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基または水酸基を示し、R<sup>3</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアラルキル基を示し、iは1～3の整数である)で表される。

【0024】(B-1)成分は、例えば、(B-a)フッ素原子を含有する単量体(以下「(B-a)単量体」という)、(B-b)アルキル(メタ)アクリレート(以下「(B-b)単量体」という)、(B-c)シリル基を有する単量体(以下「(B-c)単量体」という)を重合して得られ、また、必要に応じて、(B-d)これらの単量体と共重合可能な他の単量体(以下「(B-d)単量体」という)をさらに含めて重合して



得てもよい。

【0025】また、(B-1)成分は、上記の(B-a)単量体および(B-b)単量体を重合して得られる重合体、または、これらの単量体に、必要に応じて、(B-d)単量体をさらに含めて重合して得られる重合体の炭素-炭素二重結合に、(B-g)上記加水分解性基または水酸基と反応し得る官能基を有するシラン化合物(以下「(B-g)シラン化合物」という)を付加反応させて得てもよい。

【0026】上記(B-a)単量体としては、例えば、少なくとも1個の重合性の不飽和二重結合基および少なくとも1個のフッ素原子を有する化合物を挙げることができる。具体的には、

(イ)テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン類；

(ロ)  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{Rf}$

(Rfは、フッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテル、または、(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル類；

(ハ)パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類；

(ニ)パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などのパーフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)類；

(ホ)2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類；

などを挙げることができる。

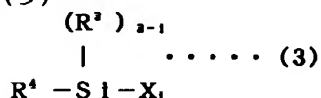
【0027】これらのフッ素原子を含有する単量体は、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて使用してもよい。好ましくは、(ホ)群の単量体単独、または、

(ホ)群の単量体と(イ)～(ニ)群から選ばれる単量体との組み合わせが使用される。特に、フッ素含有単量体として、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルまたはパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとを組

み合わせて使用することが好ましい。

【0028】上記(B-b)単量体としては、炭素数4～12のものが好ましく、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、i-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0029】上記(B-c)単量体としては、例えば、下記一般式(3)

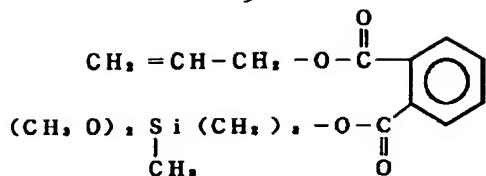


〔式中のX,  $\text{R}^3$ , iは、上記一般式(2)におけるそれぞれX,  $\text{R}^3$ , iと同義であり、 $\text{R}^4$ は、重合性二重結合を有する有機基を示す)で表されるシラン化合物(以下「不飽和シラン化合物」という)などを挙げることができる。〕

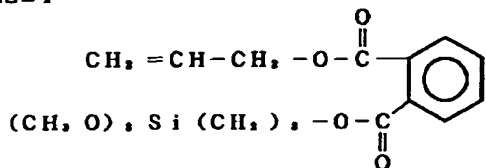
【0030】上記不飽和シラン化合物の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、

【0031】

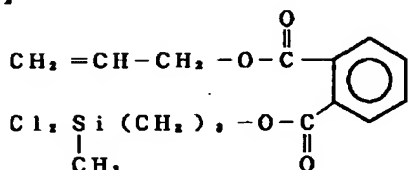
【化1】



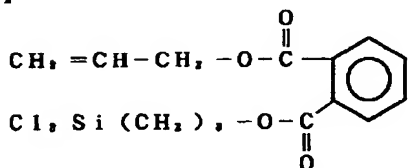
【化2】



【化3】



【化4】



【0032】を上げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0033】(B-d)単量体としては、例えば、

(イ) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；

【0034】(ロ)ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアミル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ化合物；

【0035】(ハ) ジビニルベンゼン、エチレングリコ 50

(6)

10

ールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性単量体:

【0036】(二) (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；

(ホ) 塩化ビニル、塩化ビニリデン、脂肪酸ビニルエス

20 テルなどのビニル化合物:

(ヘ) 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2-シアノ-1, 3-ブタジエン、イソブレン、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基などの置換基で置換された置換直鎖共役ペンタジエン類、直鎖状および側鎖状の共役ヘキサジエンなどの脂肪族共役ジエン：

(ト) (メタ) アクリル酸、フマル酸、イタコン酸、モノアルキルイタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；

【0037】(チ) アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタデカフルオロオクチル（メタ）アクリレートなどのフッ素原子含有単量体；

(リ) 4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；そのほかジカプロラクトンなどが挙げられる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0038】(B-g)単量体としては、メチルジクロロシラン、トリクロロシラン、フェニルジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジ

アセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチル・アミノキシシランなどのアミノキシシラン類などを挙げることができる。これらは、1種単独あるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0039】上記（B-1）成分を製造する際の重合方法としては、例えば、一括して単量体を添加して重合する方法、単量体の一部を重合したのち、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、もしくは、単量体を重合の始めから連続的に添加する方法などが挙げられる。また、これらの重合方法を組み合わせた重合方法を採用することもできる。好ましい重合方法としては、溶液重合が挙げられる。溶液重合に使用される溶媒は、通常のもので使用できるが、そのうち、ケトン類、アルコール類が好ましい。この重合において、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤、無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0040】（B-1）成分のポリスチレン換算数平均分子量（以下「 $M_n$ 」という）は、好ましくは、1,000～50,000、さらに好ましくは、5,000～30,000である。

【0041】本発明において、（B-1）成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して使用することができる。

【0042】本発明における（B-1）成分の使用量は、（A）成分におけるオルガノシラン（1）100重量部に対して、通常、30～500重量部、好ましくは、40～400重量部、さらに好ましくは、50～300重量部である。この場合、（B-1）成分の使用量が30重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、500重量部を超えると、塗膜の耐候性、耐熱性、耐摩耗性などが低下する傾向がある。

【0043】（B-2）成分；本発明における（B-2）成分は、上記特定シリル基を重合体分子鎖の末端および／または側鎖に有するフッ素含有ビニルエーテル系重合体である。

【0044】このような（B-2）成分は、本発明の組成物から得られる塗膜を硬化させる際に、そのシリル基中の加水分解性基および／または水酸基が上記（A）成分と共縮合することにより、優れた塗膜性能をもたらすことができる。

【0045】（B-2）成分における特定シリル基の含有量は、ケイ素原子の量に換算して、特定シリル基の導入前の重合体に対して、通常、0.001～20重量％である。

【0046】（B-2）成分は、上記の（B-a）単量体、上記の（B-c）単量体、（B-e）ビニルエーテル単量体（以下「（B-e）単量体」という）を重合し

て得られ、また、必要に応じて、（B-f）これらの単量体と共重合可能な他の単量体（以下「（B-f）単量体」という）をさらに含めて重合して得てもよい。

【0047】また、（B-2）成分は、上記の（B-a）単量体および（B-e）単量体を重合して得られる重合体、または、必要に応じて、（B-f）単量体をさらに含ませて重合して得られる重合体の炭素-炭素二結合に、上記（B-g）シラン化合物を付加反応させて得てもよい。

【0048】上記（B-e）単量体としては、例えば、（イ）ビニルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；

【0049】（ロ）アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどのアリルエーテル類；

（ハ）メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル類；などを挙げることができる。これらは、1種単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

【0050】なお、（B-a）単量体および（B-c）単量体は、（B-1）フッ素含有アクリル系重合体におけるものと同様である。また、（B-f）単量体としては、（B-1）成分において示した（B-d）成分のほかに、（B-b）成分も適用することができる。

【0051】（B-2）成分を製造する際の重合方法は、（B-1）成分において例示した重合方法を適用することができる。好ましい重合方法としては、溶媒重合が挙げられる。溶液重合の際に用いられる溶媒は、通常のもので使用することができ、好ましくは、ケトン類、アルコール類を挙げることができる。また、この重合においても、重合開始剤、分子量調整剤、キレート化剤および無機電解質は、公知のものを使用することができる。

【0052】（B-2）成分の $M_n$ は、好ましくは、5,000～70,000、さらに好ましくは、10,000～30,000である。

【0053】本発明において、（B-2）成分は、単独でまたは上記のようにして得られた2種以上を混合して

使用することができる。

【0054】本発明における(B-2)成分の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、50~800重量部、好ましくは、60~700重量部、さらに好ましくは、80~500重量部である。この場合、(B-2)成分の使用量が50重量部未満では、得られる塗膜の耐アルカリ性、耐クラック性が低下する傾向がある。一方、800重量部を超えると、塗膜の耐候性が低下する傾向がある。

【0055】なお、上記(B-1)成分と上記(B-2)成分とを組み合わせて、本発明の組成物を得てもよい。

【0056】さらに、本発明の組成物には、下記の(C)~(F)成分を配合することができる。以下、これらの成分につき説明する。

【0057】(C)成分

(C)成分は、水および/または有機溶剤からなる。本発明の組成物は、上記(A)成分、および(B)成分を必須とし、場合により、後述する(D)~(F)成分などを含有するものであり、通常、組成物を調製する際に、水がオルガノシラン(1)や(B)成分を加水分解・縮合反応させ、あるいは、粒子状成分を分散させるために添加される。本発明における水の使用量は、(A)成分におけるオルガノシラン(1)1モルに対して、通常、0.5~3モル、好ましくは、0.7~2モル程度である。

【0058】また、上記有機溶剤は、主として、(A)成分、(B)成分、(D)~(F)成分などを均一に混合させ、組成物の全固形分濃度を調整すると同時に、種々の塗装方法に適用できるようにし、かつ組成物の分散安定性および保存安定性をさらに向上させるために使用される。

【0059】このような有機溶剤としては、上記各成分を均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。

【0060】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケ

トンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸アロピレンなどを挙げることができる。これらの有機溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0061】本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、50重量%以下であり、使用目的に応じて適宜調整される。例えば、薄膜形成基材への含浸を目的とするときには、通常、20重量%以下であり、また厚膜形成を目的で使用するときには、通常、20~50重量%、好ましくは30~45重量%である。組成物の全固形分濃度が50重量%を超えると、保存安定性が低下する傾向がある。

【0062】(D)成分

(D)成分は、(A)成分、(B)成分などの加水分解・縮合反応を促進する触媒である。(D)成分を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、使用されるオルガノシラン成分の重縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

【0063】このような(D)成分としては、酸性化合物、アルカリ性化合物、塩化合物、アミン化合物、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物(以下、有機金属化合物および/またはその部分加水分解物をまとめて「有機金属化合物等」という)が好ましい。上記酸性化合物としては、例えば、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、アルキルチタン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などを挙げることができ、好ましくは、酢酸である。また、上記アルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを挙げることができ、好ましくは、水酸化ナトリウムである。また、上記塩化合物としては、例えば、ナフテン酸、オクチル酸、亜硝酸、亜硫酸、アルミン酸、炭酸などのアルカリ金属塩などを挙げることができる。

【0064】また、上記アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ピペリジン、ピペラジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミン、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・メチル・ジメトキシシラン、3-アニリノプロピル・トリメトキシシランや、アルキルアミン塩類、四級アンモニウム塩類のほか、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどを挙げることができ、好ましくは、3-アミノプロピル・トリメトキシシラン、3-アミノプロピル・トリエトキシシ

ラン、3-(2-アミノエチル)-アミノプロピル・トリエトキシシランである。

【0065】また、上記有機金属化合物等としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物(以下「有機金属化合物(4)」という)、同一のスズ原子に結合した炭素数1~10のアルキル基を1~2個有する4価スズの有機金属化合物(以下「有機スズ化合物」という)、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物などを挙げるができる。

【0066】

$M(OR^5)_p(R^6COCHCOR^7)_q \cdots (4)$

〔式中、Mはジルコニウム、チタンまたはアルミニウムを示し、 $R^5$  および  $R^6$  は、同一または異なって、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基などの炭素数1~6の1価の炭化水素基を示し、 $R^7$  は、 $R^5$  および  $R^6$  と同様の炭素数1~6の1価の炭化水素基のほか、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ラウリルオキシ基、ステアリルオキシ基などの炭素数1~16のアルコキシ基を示し、*p* および *q* は0~4の整数で、(*p*+*q*)=(Mの原子価)である。〕

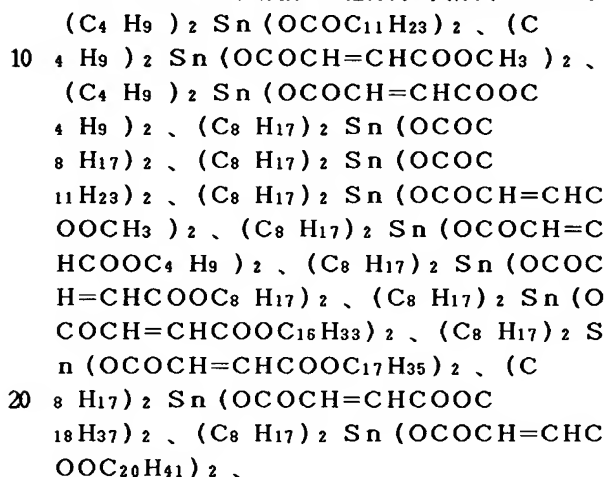
【0067】有機金属化合物(4)の具体例としては、(イ)テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、*n*-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(*n*-プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；

【0068】(ロ)テトラ-*i*-プロポキシチタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセテート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタニウムなどの有機チタン化合物；

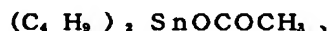
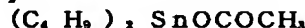
(ハ)トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、ジ-*i*-プロポキシ・アセチルアセトナートアルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)アルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物などを挙げるができる。

【0069】これらの有機金属化合物(4)およびその部分加水分解物のうち、トリ-*n*-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタニウム、ジ-*i*-プロポキシ・エチルアセトアセテートアルミニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、あるいは、これらの化合物の部分加水分解物が好ましい。

【0070】また、有機スズ化合物の具体例としては、



【0071】



( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>Sn(OCOC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>3</sub>、( $C_4H_9$ )<sub>3</sub>Sn(OCONa)<sub>3</sub>などのカルボン酸型有機スズ化合物；

【0072】( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>、( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>、( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>、( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>、( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>、( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>Sn(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>、( $C_4H_9$ )<sub>2</sub>Sn(SCOCH=CHCOOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>、( $C_8H_{17}$ )<sub>2</sub>Sn(SCOCH=CHCOOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>、

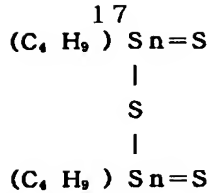
【0073】



などのメルカプチド型有機スズ化合物；

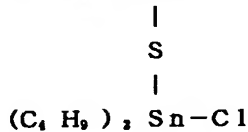
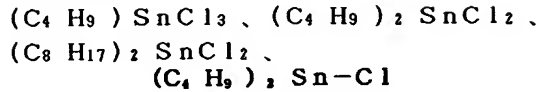
【0074】





などのスルフィド型有機スズ化合物；

【0075】



などのクロライド型有機スズ化合物； $(C_4 H_9)_2 SnO$ 、 $(C_8 H_{17})_2 SnO$ などの有機スズオキサイドや、これらの有機スズオキサイドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどのエステル化合物との反応生成物などを挙げることができる。

【0076】(D)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができ、また亜鉛化合物やその他の反応遅延剤と混合して使用することもできる。

【0077】(D)成分は、組成物を調製する際に配合してもよく、また、塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには、組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。(D)成分の使用量は、有機金属化合物等以外の場合、上記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.01～80重量部、さらに好ましくは、0.1～50重量部であり、有機金属化合物等の場合、上記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、通常、0～100重量部、好ましくは、0.1～80重量部、さらに好ましくは、0.5～50重量部である。この場合、(D)成分の使用量が100重量部を超えると、組成物の保存安定性が低下したり、塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0078】(E)成分

(E)成分は、下記一般式(5)



【0079】〔式中、 $R^6$  および  $R^7$  は、有機金属化合物(4)における上記各一般式のそれぞれ  $R^6$  および  $R^7$  と同義である〕で表されるβ-ジケトン類およびβ-ケトエステル類、カルボン酸化合物、ジヒドロキシ化合物、アミン化合物、およびオキシアルデヒド化合物からなる群から選択される少なくとも1種である。このような(E)成分は、特に、上記(D)成分として有機金属化合物等を使用する場合に併用することが好ましい。

【0080】(E)成分は、組成物の安定性向上剤とし

て作用するものである。すなわち、(E)成分が上記有機金属化合物等の金属原子に配位して、該有機金属化合物等による上記(A)成分と(B)成分の共縮合反応を促進する作用を適度にコントロールすることにより、得られる組成物の保存安定性をさらに向上させる作用をなすものと推定される。

【0081】(E)成分の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、ヘキサン-2,4-ジオン、ヘプタン-2,4-ジオン、ヘプタン-3,5-ジオン、オクタン-2,4-ジオン、ノナン-2,4-ジオン、5-メチルヘキサン-2,4-ジオン、マロン酸、シュウ酸、フタル酸、グリコール酸、サリチル酸、アミノ酢酸、イミノ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、グリコール、カテコール、エチレンジアミン、2,2-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、2-エタノールアミン、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、メチオニン、サリチルアルデヒドなどを挙げることができる。これらのうち、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルが好ましい。(E)成分は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0082】(E)成分の使用量は、上記有機金属化合物等における有機金属化合物1モルに対して、通常、2モル以上、好ましくは3～20モルである。この場合、(E)成分の使用量が2モル未満では、得られる組成物の保存安定性の向上効果が不充分となる傾向がある。

【0083】(F)成分

(F)成分は、無機化合物の粉体および/またはゾルもしくはコロイドからなり、塗膜の所望の特性に応じて配合される。

【0084】(F)成分をなす化合物の具体例としては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $AlGaAs$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $Si_3N_4$ 、 $SnO_2$ 、 $Sn-In_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Sb-In_2O_3$ 、 $InP$ 、 $InSb$ 、 $InAs$ 、 $InGaAlP$ 、 $MgF_2$ 、 $CeF_3$ 、 $CeO_2$ 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $BeO$ 、 $SiC$ 、 $AlN$ 、 $Fe$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co$ 、 $Co-FeO_x$ 、 $CrO_2$ 、 $Fe_4N$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SmCO_5$ 、 $YCO_5$ 、 $CeCO_5$ 、 $PrCO_5$ 、 $Sm_2CO_{17}$ 、 $Nd_2Fe_{14}B$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_4O_3$ 、 $AlN$ 、 $SiC$ 、 $\alpha-Si$ 、 $SiN_4$ 、 $CoO$ 、 $Sb-SnO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $MnB$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Co_3B$ 、 $LiTaO_3$ 、 $MgO$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $BeAl_2O_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $ZnO$ 、 $ZnS$ 、 $ZnSe$ 、 $ZnSb$ 、 $ZnTe$ 、 $PbTe$ 、 $PbS$ 、 $PbSe$ 、 $GeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $MnSi_{1.73}$ 、 $Mg_2Si$ 、 $\beta-B$ 、 $BaC$ 、 $BP$ 、 $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $Hf$

B<sub>2</sub>、Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>、RuO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、FeTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Zr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、2MgO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、CdS、CdSe、GaP、GaAs、CdFeO<sub>3</sub>、MoS<sub>2</sub>、LaRhO<sub>3</sub>、GaN、CdP、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、GaAsP、Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-4SiO<sub>2</sub>、Mgフェライト、Niフェライト、Ni-Znフェライト、Liフェライト、Srフェライトなどを挙げることができる。これら(F)成分は、単独または2

種以上を混合して使用することができる。  
【0085】(F)成分の存在形態には、粉体、水に分散した水系のゾルもしくはコロイド、イソプロピルアルコールなどの極性溶媒や、トルエンなどの非極性溶媒中に分散した溶媒系のゾルもしくはコロイドがある。溶媒系のゾルもしくはコロイドの場合、半導体の分散性によってはさらに水や溶媒にて希釈して用いてもよく、また分散性を向上させるために表面処理して用いてもよい。

【0086】(F)成分が水系のゾルもしくはコロイド、あるいは溶媒系のゾルもしくはコロイドである場合、固形分濃度は40重量%以下が好ましい。

【0087】(F)成分を組成物中に配合する方法としては、組成物の調製後に添加してもよく、あるいは、組成物の調製時に添加して、(F)成分を、上記(A)成分、(B)成分などと共加水分解・縮合させてもよい。

【0088】(F)成分の使用量は、上記(A)成分におけるオルガノシラン(1)100重量部に対して、固形分で、通常、0~500重量部、好ましくは、0.1~400重量部である。

【0089】他の添加剤

また、本発明の組成物には、得られる塗膜の着色、厚膜化などのために、別途充填材を添加・分散させることもできる。このような充填材としては、例えば、非水溶性の有機顔料や無機顔料、顔料以外の、粒子状、繊維状もしくは鱗片状のセラミックス、金属あるいは合金、ならびにこれらの金属の酸化物、水酸化物、炭化物、窒化物、硫化物などを挙げることができる。

【0090】上記充填材の具体例としては、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、銀、亜鉛、フェライト、カーボンブラック、ステンレス鋼、二酸化ケイ素、顔料用酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化マンガ

銅、モリブデン青、硫化銅、コバルト紫、マルス紫、マンガン紫、ピグメントバイオレット、亜酸化鉛、鉛酸カルシウム、ジnkエロー、硫化鉛、クロム黄、黄土、カドミウム黄、ストロンチウム黄、チタン黄、リサージ、ピグメントエロー、亜酸化銅、カドミウム赤、セレン赤、クロムバーミリオン、ベンガラ、亜鉛白、アンチモン白、塩基性硫酸鉛、チタン白、リトボン、ケイ酸鉛、酸化ジルコン、タングステン白、鉛亜鉛華、バンチソン白、フタル酸鉛、マンガ

ン白、硫酸鉛、黒鉛、ボーン黒、ダイヤモンドブラック、サーマチック黒、植物性黒、チタン酸カリウムウィスカー、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。これらの充填材は、単独または2種以上を混合して使用することができる。充填材の使用量は、組成物の全固形分100重量部に対して、通常、300重量部以下である。  
【0091】さらに、本発明の組成物には、所望により、オルトギ酸メチル、オルト酢酸メチル、テトラエトキシシランなどの公知の脱水剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤、ポリカルボン酸塩、ポリリン酸塩、ポリアクリル酸塩、ポリアミドエステル塩、ポリエチレングリコールなどの分散剤；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース類や、ひまし油誘導体、フェロけい酸塩などの増粘剤；炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、カルシウムアジドなどの無機発泡剤

や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホヒドラジンなどのヒドラジン化合物、セミカルバジド化合物、トリアゾール化合物、N-ニトロソ化合物などの有機発泡剤のほか、界面活性剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、染料などの他の添加剤を配合することもできる。  
【0092】また、組成物のコーティング性をより向上させるためにレベリング剤を配合することができる。このようなレベリング剤のうち、フッ素系のレベリング剤(商品名。以下同様)としては、例えば、ビーエムヘミー(BM-CHEMIE)社のBM1000、BM1100；エフカケミカルズ社のエフカ772、エフカ777；共栄社化学(株)製のフローレンシリーズ；住友スリーエム(株)のFCシリーズ；東邦化学(株)のフルオナルTFシリーズなどを挙げることができ、シリコーン系のレベリング剤としては、例えば、ビッケミー社のBYKシリーズ；シュメグマン(Sshmegmann)社のSshmeggoシリーズ；エフカケミカルズ社のエフカ30、エフカ31、エフカ34、エフカ35、エフカ36、エフカ39、エフカ83、エフカ8



6、エフカ88などを挙げることができ、エーテル系またはエステル系のレベリング剤としては、例えば、日信化学工業(株)のカーフィノール;花王(株)のエマルゲン、ホモゲノールなどを挙げることができる。

【0093】このようなレベリング剤を配合することにより、塗膜の仕上がり外観が改善され、薄膜としても均一に塗布することができる。レベリング剤の使用量は、全組成物に対して、好ましくは、0.01~5重量%、さらに好ましくは0.02~3重量%である。

【0094】レベリング剤を配合する方法としては、組成物を調製する際に配合してもよく、また塗膜を形成する段階で組成物に配合してもよく、さらには組成物の調製と塗膜の形成との両方の段階で配合してもよい。

【0095】本発明の組成物を調製するに際しては、(D)成分と(E)成分とを使用しない場合は、各成分の混合方法は特に限定されないが、(D)成分と(E)成分とを使用する場合は、好ましくは、(A)~(E)成分のうち(E)成分を除いた混合物を得たのち、これに(E)成分を添加する方法が採用される。

【0096】組成物の調製法の実例としては、下記(i)~(iv)の方法などを挙げることができる。

(i) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、(B)成分、(C)成分、(D)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、(E)成分を添加する方法。

(ii) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いで(B)成分および(D)成分を加えて混合して、さらに縮合反応を行ったのち、(E)成分を添加する方法。

【0097】(iii) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)、(D)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いで(B)成分を加えて混合して、さらに部分縮合反応を行ったのち、(E)成分を添加する方法。

(iv) (A)成分を構成するオルガノシラン(1)の一部、(B)成分、(C)成分および必要量の有機溶剤からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行い、次いでオルガノシラン(1)の残部を添加して、さらに加水分解・部分縮合反応を行なったのち、(E)成分を添加する方法。

【0098】なお、本発明においては、(A)~(E)成分以外の成分は、組成物を調製する適宜の段階で添加することができる。

【0099】本発明の組成物は、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐(温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成し得る。また、本発明の組成物は、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する高硬度の塗膜を形成することができる。

【0100】本発明の組成物を基材に塗布する際には、刷毛、ローラーコーター、フローコーター、遠心コーター、超音波コーターなどを用いたり、ディップコート、流し塗り、スプレー、スクリーンプロセス、電着、蒸着などの塗布方法により、1回塗りで厚さ0.1~40 $\mu$ m程度、2~3回塗りでは厚さ0.2~80 $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは、30~200℃程度の温度で10~60分程度加熱して乾燥することにより、各種の基材に塗膜を形成することができる。

【0101】本発明の組成物を適用しうる基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレスなどの金属;セメント、コンクリート、ALC、フレキシブルボード、モルタル、スレート、石膏、セラミックス、レンガなどの無機窯業系材料;フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂)などのプラスチック成型品;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリイミドなどのプラスチックフィルムや、木材、紙、ガラスなどを挙げることができる。また、本発明の組成物は、劣化塗膜の再塗装にも有用である。

【0102】これらの基材には、下地調整、密着性向上、多孔質基材の目止め、平滑化、模様付けなどを目的として、予め表面処理を施すこともできる。金属系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、脱脂、メッキ処理、クロメート処理、火炎処理、カップリング処理などを挙げることができ、プラスチック系基材に対する表面処理としては、例えば、ブラスト処理、薬品処理、脱脂、火炎処理、酸化処理、蒸気処理、コロナ放電処理、紫外線照射処理、プラズマ処理、イオン処理などを挙げることができ、無機窯業系基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、模様付けなどを挙げることができ、木質基材に対する表面処理としては、例えば、研磨、目止め、防虫処理などを挙げることができ、紙質基材に対する表面処理としては、例えば、目止め、防虫処理などを挙げることができ、さらに劣化塗膜に対する表面処理としては、例えば、ケレンなどを挙げることができる。

【0103】本発明の組成物による塗布操作は、基材の種類や状態、塗布方法によって異なる。例えば、金属系基材の場合、防錆の必要があればプライマーを用い、無機窯業系基材の場合、基材の特性(表面荒さ、含浸性、アルカリ性など)により塗膜の隠ぺい性が異なるため、通常はプライマーを用いる。また、劣化塗膜の再塗装の場合、旧塗膜の劣化が著しいときはプライマーを用いる。それ以外の基材、例えば、プラスチック、木材、紙、ガラスなどの場合は、用途に応じてプライマーを用いても用いなくてもよい。



【0104】プライマーの種類は特に限定されず、基材と組成物との密着性を向上させる作用を有するものであればよく、基材の種類、使用目的に応じて選択する。プライマーは、単独または2種以上を混合して使用することができ、また顔料などの着色成分を含むエナメルでも、該着色成分を含まいクリアーでもよい。

【0105】プライマーの種類としては、例えば、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、アクリルエマルジョン、エポキシエマルジョン、ポリウレタンエマルジョン、ポリエステルエマルジョンや、本発明における(A)成分からなる組成物、(A)成分と(F)成分とからなる組成物、

(A)成分と(B)成分とからなる組成物、(A)成分と(B)成分と(F)成分とからなる組成物などを挙げることができる。また、これらのプライマーには、厳しい条件での基材と塗膜との密着性が必要な場合、各種の官能基を付与することもできる。このような官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、アミド基、アミン基、グリシジル基、アルコキシシリル基、エーテル結合、エステル結合などを挙げることができる。

【0106】また、本発明の組成物から形成した塗膜の表面には、塗膜の耐摩耗性や光沢をさらに高めることを目的として、例えば、米国特許第3,986,997号明細書、米国特許第4,027,073号明細書などに記載されたコロイダルシリカとシロキサン樹脂との安定な分散液のようなシロキサン樹脂系塗料などからなるクリア層を形成することもできる。

【0107】本発明の組成物を基材に適用した形態には、次のようなものがある。

- (a) 基材/組成物(クリアー、エナメル)
- (b) 基材/組成物(エナメル)/組成物(クリアー)
- (c) 基材/組成物(クリアー、エナメル)/他の有機塗料/組成物(クリアー)

ここで、クリアーは着色成分を含まない組成物であり、エナメルは着色成分を含む組成物である。なお、上記(a)～(c)の場合、必要に応じて基材に予めプライマー層を設けることができるのは前述したとおりである。

【0108】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例になんら制約されるものでない。実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り重量基準である。

【0109】実施例および比較例における各種の測定・評価は、下記の方法により行った。

- (1) MwおよびMn

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ

ー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、(A)成分1gまたは(B)成分0.1gを、それぞれ100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：東ソー(株)製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(HCL8120)

カラム：東ソー(株)製のTSK gel G4000HXL、同G3000HXL、同2000HXL(長さ50cm)

測定温度：40℃

流速：1.5ml/分

【0110】(2) 保存安定性

硬化促進剤を添加しない組成物を、ポリエチレン製ビン内に、常温で3ヶ月密栓保存して、ゲル化の有無を目視により判定した。ゲル化を生じていないものについては、東京計器(株)製のBM型粘度計による粘度測定を行い、変化率が20%以内のものを、“変化なし”とした。

(3) 密着性

JIS K5400による基盤目テスト(ます目100個)により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

(4) 硬度

JIS K5400による鉛筆硬度に拠った。

【0111】(5) 耐アルカリ性①

塗膜上に、濃度1～40%の水酸化ナトリウム水溶液を1cc滴下し、蓋付きシャーレ中で8時間静置後、水洗したのち、塗膜の状態を目視により観察して、塗膜に異常のない水酸化ナトリウム水溶液の最大濃度を求めた。

(6) 耐アルカリ性②

試験片を、飽和水酸化カルシウム水溶液中に60日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

(7) 耐酸性

塗膜上に、濃度5%の硫酸水溶液を1cc滴下し、蓋付きシャーレ中で8時間静置後、水洗したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

【0112】(8) 耐有機薬品性

塗膜上にイソプロピルアルコールを2cc滴下し、5分後に布で拭き取ったのち、塗膜の状態を目視により観察した。

(9) 耐湿性

試験片を、温度50℃、湿度95%の環境下に、連続1,000時間保持したのち、取り出して塗膜の状態を目視により観察した。

(10) 耐候性

JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観(割れ、剥がれなど)を目視により観察した。

## 【0113】(11)耐温水性

無機質基材を用いた試験片を、60℃の温水中に14日間浸漬したのち、塗膜の状態を目視により観察した。

## (12)耐汚染性

塗膜上に、カーボンブラック/灯油=1/2(重量比)の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

○;汚染なし

△;少し汚染されている。

×;汚染が著しい。

## 【0114】(13)透明性

各組成物を、石英ガラス上に、乾燥膜厚10μmとなるように塗布したのち、可視光の透過率を測定して、下記基準で評価した。

◎;透過率が80%を超える。

○;透過率が60~80%

△;透過率が60%未満

## (14)撥水性・撥油性

塗膜に水またはサラダ油を1滴乗せ、傾けたときに液滴の滑り落ち具合を観察し、下記基準で評価した。

○;傾斜角60度未満で容易に滑り落ちる。

△;傾斜角60度以上、90度未満で滑り落ちる。

×;傾斜角90度以上でも滑り落ちない。

## (15)接触角

塗膜に水またはサラダ油を静かに1滴乗せたときの接触角を測定した。

## 【0115】参考例1〔フッ素含有アクリル系重合体(B-1)の調製〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表1に示す単量体成分と、イソブチルアルコール105部、メチルエチルケトン70部、メタノール35部を加えて混合したのち、攪拌下で80℃に加温し、この混合物に、アゾビスイソバレロニトリル4部をキシレン10部に溶解した溶液を30分かけて滴下し、さらに80℃で5時間反応させて、固形分濃度40%のフッ素含有アクリル系重合体〔(B-1)成分〕を得た。

## 【0116】参考例2〔フッ素含有ビニルエーテル系重合体(B-2)の調製〕

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表1に示す単量体成分と、メチルイソブチルケトン320部を加えて混合したのち、攪拌下で100℃に加温し、この混合物に、シロキサンユニット含有アゾ系開始剤3部とラウリルパーオキサイド0.5部を滴下し、さらに100℃で5時間反応させて、固形分24%のフッ素含有ビニルエーテル系重合体〔(B-2)成分〕を得た。

## 【0117】参考例3〔アクリル系重合体(B-3)の調製〕

表1の(B-3)成分の欄に示す単量体成分を用いた以外は、参考例1と同様にして、固形分40%のアクリル

系重合体〔(B-3)成分〕を得た。

## 【0118】参考例4〔ビニルエーテル系重合体(B-4)の調製〕

表1の(B-4)成分の欄に示す単量体成分を用いた以外は、参考例2と同様にして、固形分40%のビニルエーテル系重合体〔(B-4)成分〕を得た。

## 【0119】実施例1~4

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表2に示す(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を加えて混合し、攪拌下、60℃で5時間反応させた。次いで、(E)成分を後添加して、室温まで冷却し、固形分濃度20%の組成物を得た。また、ここで得られた組成物を、アルカリ脱脂したアルミニウム板(JISH 4000, A1050P)に、乾燥膜厚5μmになるようにスプレー法により塗布し、150℃で10分間加熱乾燥して、試験片を作製した。組成物の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、それぞれ表4に示す。

【0120】表4に示される結果から明らかなように、本発明の組成物は、特に耐候性、保存安定性が優れ、しかも密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐湿性、耐(温)水性、耐汚染性などに優れ、しかも硬度の高い塗膜を形成しうるものであり、オルガノシラン系コーティング材として極めて高度の特性バランスを有するものである。

## 【0121】比較例1~4

還流冷却器、攪拌機を備えた反応器に、表3に示す(A)成分、(B)成分、(C)成分および(D)成分を加えて混合し、攪拌下、60℃で5時間反応させた。次いで、(E)成分を後添加して、室温まで冷却し、固形分濃度20%の組成物を得た。ここで得られた組成物を、実施例1と同様にして、試験片を作製した。組成物の保存安定性の評価結果および試験片の各種評価結果を、表5に示す。

【0122】表5に示される結果から明らかなように、比較例1および比較例2の組成物は、本発明の必須成分である(B)成分を使用していないため、耐アルカリ性、耐候性、撥水性、撥油性に劣る。比較例3および比較例4の組成物は、(B-a)単量体を含まない単量体成分を重合して得られた(B-3)成分または(B-4)成分を用いているため、すなわち、フッ素を含まないアクリル系重合体またはビニルエーテル系重合体を用いているため、耐候性、撥水性、撥油性に劣る。

【0123】なお、表1中、(\*1)および(\*2)は、次の化合物である。

\*1) 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルメタクリレート

\*2) 4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン

【0124】

【表1】

重合体名称	(B-1)	(B-2)	(B-3)	(B-4)
(B-a) 単量体； フッ素モノマー (*1)	10.0	-	-	-
ヘキサフルオロプロピレン	-	66.3	-	-
(B-b) 単量体； メチルメタクリレート	53.0	-	63.0	-
2-エチルヘキシルアクリレート	5.7	-	5.7	-
ブチルアクリレート	4.3	-	4.3	-
シクロヘキシルメタクリレート	6.0	-	6.0	-
(B-c) 単量体； γ-メタクリロキシプロピル	11.3	-	11.3	-
トリメトキシシラン	-	5.1	-	5.1
(B-d) 単量体； モノマー-a (*2)	5.0	-	5.0	-
ジカプロラクトン	0.8	-	0.8	-
アクリル酸	3.9	-	3.9	-
(B-e) 単量体； エチルビニルエーテル	-	28.6	-	94.9
固形分濃度 (%)	40	24	40	24
分子量 (Mn)	15,000	20,000	20,000	30,000

【0125】

\* \* 【表2】

29	30			
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
混合成分(部)				
(A) 成分;				
メチルトリメトキシシラン	51	51	85	85
ジメチルジメトキシシラン	27	27	-	-
(B) 成分;				
(B-1) 固形分40%	45	-	45	-
(B-2) 固形分24%	-	82	-	82
(B-3) 固形分40%	-	-	-	-
(B-4) 固形分24%	-	-	-	-
(C) 成分;				
1-プロピルアルコール	250	145	234	132
メチルエチルケトン	19	52	18	48
(D) 成分;				
ジ-1-プロポキシ・エチル	3	-	3	-
アセトアセテートアルミニウム				
トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム	-	33	-	33
後添加成分(部)				
(E) 成分;				
アセチルアセトン	5	10	5	10

【0126】

\* \* 【表3】

31	32			
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
混合成分(部)				
(A) 成分;				
メチルトリメトキシシラン	80	105	51	51
ジメチルジメトキシシラン	43	55	27	27
(B) 成分;				
(B-1) 固形分40%	-	-	-	-
(B-2) 固形分24%	-	-	-	-
(B-3) 固形分40%	-	-	45	-
(B-4) 固形分24%	-	-	-	82
(C) 成分;				
1-プロピルアルコール	250	145	250	145
メチルエチルケトン	19	52	19	62
(D) 成分;				
ジ-1-プロポキシ・エチル	3	-	3	-
アセトアセテートアルミニウム				
トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム	-	33	-	33
後添加成分(部)				
(E) 成分;				
アセチルアセトン	5	10	5	10

【0127】

\* \* 【表4】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
密着性(個数/100)	100	100	100	100
鉛筆硬度	3H	3H	4H	4H
耐アルカリ性①	10%	10%	10%	10%
耐アルカリ性②	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐酸性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐有機薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性; 外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐汚染性	○	○	○	○
透明性	◎	◎	◎	◎
撥水・撥油性	○	○	○	○
水の接触角(度)	100	105	95	100
油の接触角(度)	50	60	50	60

【0128】

※ ※ 【表5】

33	34			
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
保存安定性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
密着性(個数/100)	100	100	100	100
鉛筆硬度	5H	5H	3H	3H
耐アルカリ性①	5%	5%	5%	5%
耐アルカリ性②	光沢低下	光沢低下	異常なし	異常なし
耐酸性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐有機薬品性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐湿性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐候性;外観	ミクロ	ミクロ	ミクロ	ミクロ
	クラック	クラック	クラック	クラック
耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
耐汚染性	○	○	○	○
透明性	◎	◎	◎	◎
撥水・撥油性	△	△	△	△
水の接触角(度)	95	95	95	95
油の接触角(度)	50	50	50	50

## 【0129】

【発明の効果】本発明のコーティング用組成物は、特定のオルガノシラン成分とシリル基を有するフッ素系重合体を含有しているため、保存安定性に優れ、かつ密着性、耐アルカリ性、耐有機薬品性、耐候性、耐湿性、耐\*

\* (温)水性などを低下させずに、耐汚染性などが改良された塗膜を形成することができる。しかも、該塗膜は、硬度が高く、優れた撥水性および撥油性による防汚性機能を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 C1.001 C1.002 D1.051 D1.052  
GA03 GA15 HA156 JC32  
KA04 KA06 NA03 NA04 NA05  
NA07 NA12 NA26